Die Dielektrizitätskonstante des Seignette-Salzes

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität
zu Würzburg

verfaßt und am 8. II. 38 vorgelegt

von

Johann Schramm
aus Nürnberg

1939

Druck: Friedrich Peters Berlin-Charlottenburg, Goethestraße 78

Berichterstatter:

Professor Dr. F. Harms

Professor Dr. H. Ott.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543516_0016

Das Seignette-Salz, das wegen seiner ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften außerordentlich interessiert und von großer praktischer Bedeutung ist, ist bereits in mannigfacher Hinsicht untersucht worden. Die beiden Hauptgruppen der Methoden, mit denen gearbeitet wurde, sind erstens eine statische und ballistische Methode, zweitens Untersuchungen mittels elektrischer Schwingungen. In vorliegender Arbeit wurde die zweite Methode angewandt und zwar wurde sie mit Frequenzen im Hörbereich durchgeführt.

Seiner chemischen Struktur nach ist das Seignette-Salz das Kalium-Natriumsalz der Rechtsweinsäure. Es kristallisiert im rhombisch-hemiedrischen System und besitzt ein Achsenverhältnis a : b : c = 0,8317 : 1 : 0,4296 (siehe Müttrich[1])). Seine Dichte beträgt 1,77 gcm^{-3}. Da das Salz oberhalb 37° C in ein Gemisch von Kalium- und Natriumtartrat zerfällt und der Kristall bei etwa 54° in seinem eigenen Kristallwasser schmilzt, ist es ratsam die Untersuchungen nicht über eine Temperatur von etwa 35° C auszudehnen.

Die anomalen dielektrischen Eigenschaften des Kristalls zeigen sich jedoch nur in Richtung der a-Achse; die Elektrodenflächen stehen hier also senkrecht zur a-Achse. In Richtung der beiden anderen (b- und c-) Achsen verhält sich der Kristall durchaus normal. Die Dielektrizitätskonstanten in diesen beiden Richtungen sind auch unabhängig von den äußeren Bedingungen wie Frequenz, Stärke des angelegten Feldes usw. Diese Eigenschaften in Richtung der a-Achse nun, sind ähnlich dem magnetischen Verhalten der Ferromagnetika, ja diese Analogie geht, wie bereits Staub[2]) in seinem Aufsatz in den „Naturwissenschaften" betont hat, sogar so weit, daß man die Theorie der ferro-

---

[1]) E Müttrich, Pogg. Ann. 121, 193, 1864.

[2]) H. Staub, Die Naturwiss. 23, 728, 1935.

magnetischen Eigenschaften fast ohne weiteres auf das Seignette-Salz anwenden kann. Als Beispiel diene hier die Temperaturabhängigkeit der DK. Wie im experimentellen Teil noch gezeigt wird, ist das Verhalten bei Feldstärken oberhalb etwa 100 V/cm ganz gleich dem der ferromagnetischen Stoffe, sodaß man den Begriff der Curie-Temperatur, bzw. des Curie-Punktes auch beim Seignette-Salz in Anwendung bringen kann.

Die Mannigfaltigkeit der bereits erschienenen Arbeiten, sowie die zum Teil verschiedenen Ergebnisse in der DK-Messung des Seignette-Salzes (z. T. bestehen sogar größenordnungsmäßig ziemliche Unterschiede) rechtfertigten eine erneute Untersuchung des Kristalles, in der es einmal darauf ankam reproduzierbare Ergebnisse und damit ein eindeutiges Verhalten des Kristalles zu erhalten und zum anderen die Frage nach der Güte der Elektroden zu klären.

Vorgesehen war also die Messung der DK des Seignette-Salzes in Abhängigkeitt von Frequenz, Temperatur, Stärke des angelegten Feldes, Feuchtigkeit und Belastung.

Für die Frequenzabhängigkeit liegen die Arbeiten von Frayne[3]), Errera[4]), Busch[5]) und Valasek u. Zeleny[6]) vor.

Frayne hat eine Größe untersucht, die er in Anlehnung an Gans[7]) „reversible inductivity" nannte. Sie ist definiert als:

$$k_r = \lim_{\Delta E \to 0} \frac{\Delta D}{\Delta E} = \frac{dD}{dE}$$

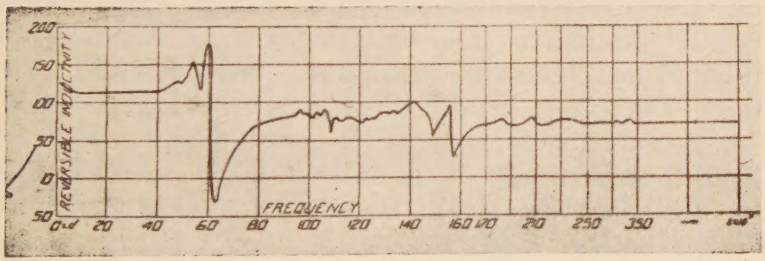
Für ein kleines Wechselfeld ist also diese Größe k_r ohne weiteres gleich der DK ε zu setzen und liegt dann in den Frayne'schen Kurven der Verlauf der DK vor.

Er benutzte eine Resonanzkreismethode, bei welcher ein mit einem Röhrensender lose gekoppelter Empfangskreis jeweils, einmal mit, das anderemal ohne den Kristall-

3) Frayne, Phys. Rev. 20, 97, 1922; 21, 348, 1923.
4) J. Errera, Phys. Ztschr. 32, 369, 1931.
5) G. Busch, Helv. Phys. Acta. 6, 315, 1933.
6) J. Valasek u. A. Zeleny, Phys. Rev. 46, 450, 1934
7) R. Gans, Ann. d. Phys. 27, 1, 1908.

kondensator in Resonanz gebracht wurde. Der Kristallkondensator war hierbei einem veränderlichen Meßkondensator parallel geschaltet. Die Differenz der beiden Meßkapazitäten ergab dann die Kristallkapazität und damit die DK des als Dielektrikum gebrauchten Kristalls. Als Indikator für die Resonanz diente ein Galvanometer, das über ein Thermokreuz in den Empfangskreis geschaltet war. Die Größe des angelegten Feldes war nie mehr als 3 V/cm, die Temperatur war bei den Messungen 0 ° C. Der Frequenzbereich ging von praktisch 0 bis $4 \cdot 10^7$ Hz. (Fig. 1). Er fand nun, daß, bis zu 8000 Hz die DK fällt, dann konstant bleibt bis etwa 50 000 Hz. Hierauf kommt in einem engen Bereich um 61 000 Hz ein Gebiet anomaler Dispersion. Von diesem Gebiet ab, in welchem die DK steil ansteigt, gleich darauf auf etwa — 50 abfällt, um dann erneut anzusteigen, bleibt die DK nahezu frequenzunabhängig, doch ist der Wert, den sie hier innehat etwas kleiner als vor dem Beginn der anomalen Dispersion [8]). Die Stelle dieser anomalen Dispersion ist von einer starken Energieabsorption durch die Kristallplatte begleitet.

Fig. 1.

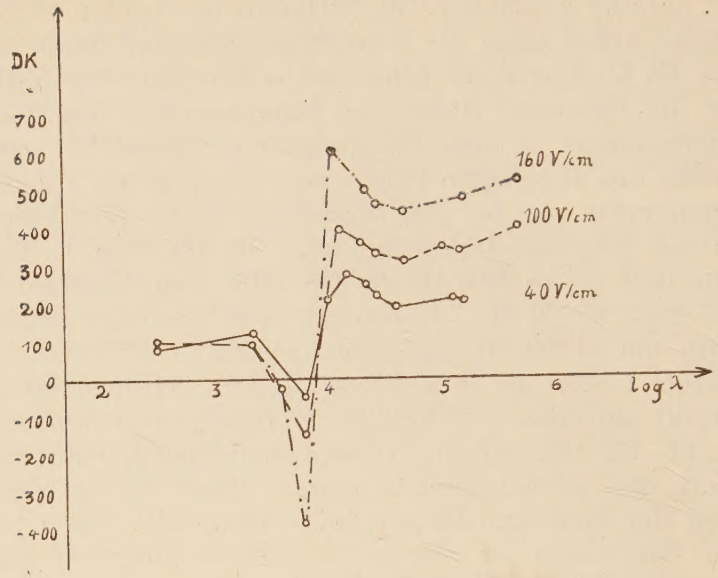


$\varepsilon = f(\nu)$ nach Frayne.

Errera benutzte zu seinen Messungen eine Nernstbrücke, die bei jeder Frequenz mit dem Sender in Resonanz gebracht wurde. Er bestrich bei seinen Messungen einen Frequenzbereich von $3 \cdot 10^2$ bis 10^6 Hz. (Fig. 2). Auch bei

[8]) Dieser allgemeine Verlauf der Dielektrizitätskonstante ist auch bei Errera und Busch vorhanden, sodaß ich ihn bei diesen nicht immer wiederholen will.

Fig. 2.



$\varepsilon = f(\nu)$ nach Errera.

ihm war der Kristallkondensator einem Meßkondensator parallel geschaltet. Die Leitfähigkeit des Kristalls wurde durch einen Ohmschen Widerstand im entsprechenden anderen Zweig der Brücke kompensiert. Er untersuchte die Frequenzabhängigkeit bei drei verschiedenen Feldstärken, nämlich 40 V/cm, 100 V/cm und 160 V/cm. Er fand hierbei die Stelle der anomalen Dispersion unabhängig von der Feldstärke bei derselben Wellenlänge. Diese entspricht einer Frequenz von etwa 50 000 Hz. Allerdings überstreicht diese anomale Dispersion von ihrem Beginn bis zu der Stelle, an welcher die DK wieder frequenzunabhängig wird einen Bereich von mehr als 5000 m. Auch hier findet eine starke Energieabsorption mit einem Abfall der DK zu negativen Werten statt. Der größte von Errera gemessene Wert von ε ist 625 (bei 160 V/cm). Ueber die Temperatur, bei welcher diese Messungen ausgeführt wurden, ist leider nichts angegeben. Errera hat nun auch bereits bei der Diskussion seiner Ergebnisse auf die Wichtigkeit der vier, locker gebundenen Kristallwassermoleküle, die im Falle

des Seignette-Salzes ohne Zweifel keine geringe Rolle spielen, und ihre Einbeziehung in den Kreis der Deutung des Verhaltens der DK dieses Kristalles hingewiesen.

Fig. 3.

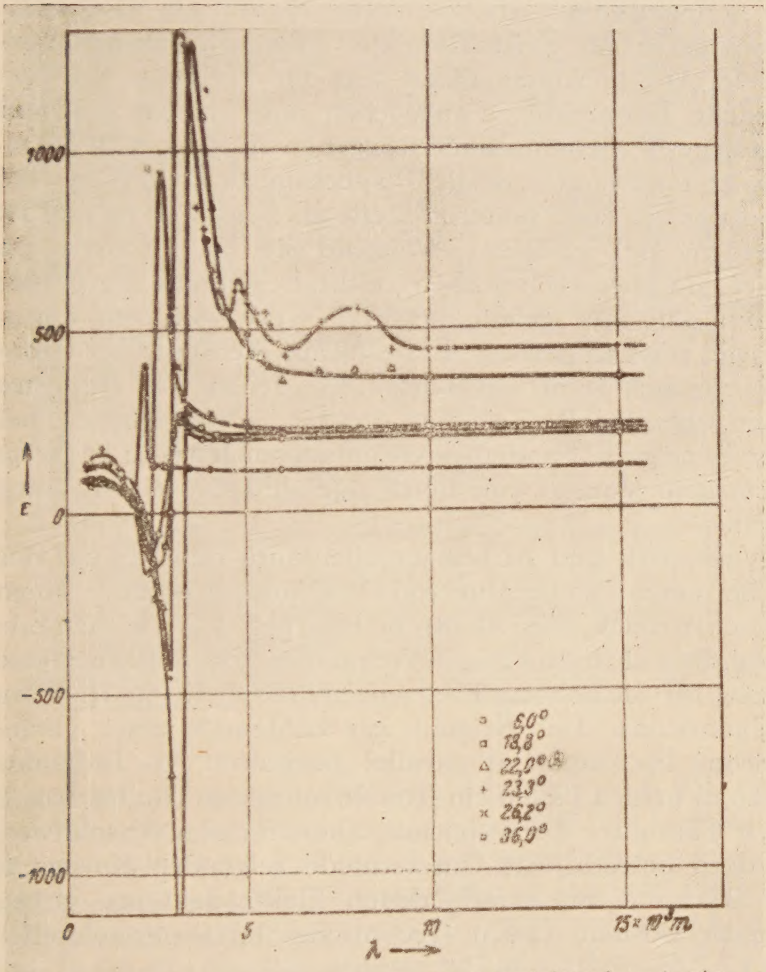


Fig. 5. Anomale Dispersion der Dielektrizitätskonstante (nach Busch).

Die Messungen von Busch wurden ebenfalls mit einer Nernstbrücke, die durch einen Röhrensender ange-

regt wurde, ausgeführt. Die Kristallkapazität war wiederum einer der vier Kapazitäten, die veränderlich war, parallel geschaltet, ihre Leitfähigkeit durch Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes zur entsprechenden anderen Kapazität kompensiert. Als Indikator diente ein Drehspulgalvanometer mit Kristalldetektor. Busch hat den Verlauf der DK in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen angegeben (Fig. 3). Der von ihm gemessene Wellenlängenbereich geht von 500 bis 20000 m. Auch er fand eine anomale Dispersion, doch liegt sie bei ihm einmal an einer anderen Stelle als bei Errera und ist außerdem viel schärfer. Während sie bei Errera ein Gebiet von über 5000 m überstreicht, liegen hier der größte positive und der größte negative Wert von ε in einem sehr viel engeren Bereich. In Bezug auf die Stelle der Resonanz stimmen seine Ergebnisse mit denen von Frayne besser überein. Busch hat diese $\varepsilon = f(v)$-Kurven bei 6 verschiedenen Temperaturen aufgenommen, die in ihrem allgemeinen Verlauf eine befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Valasek und Zeleny maßen auch den Verlauf der DK bei einer Temperatur von 0° C und zwar über einen Frequenzbereich von 30—$30 \cdot 10^6$ Hz (Fig. 4). Als Methode verwandten sie bei niedrigen Frequenzen (30—75000 Hz) eine Brücke, für die höheren Frequenzen (75000—$30 \cdot 10^6$ Hz.) den Resonanzkreis. Der Kristall war beidemale einer veränderlichen Meßkapazität parallel geschaltet. Als Indikator diente in beiden Fällen ein Röhrenvoltmeter. Die beiden, in ihrem Charakter wohl gleichen, aber in ihren Absolutwerten doch beträchtliche Unterschiede zeigenden Kurven A und B waren mit verschiedenen Elektrodentypen aufgenommen worden. (s. a. u. Technisches im experimentellen Teil.)

Was nun bei dieser Arbeit sofort ins Auge fällt und eigenartig ist, ist zunächst der enorm große absolute Wert der DK, die — bei 0° C und 8,75 V/cm — bei 30 Hz einen Wert von 62000 Einheiten hat (für die Elektroden aus gesättigter Lösung und Hg) und dann einen ganz anderen Verlauf zeigt als die Dispersionskurven der anderen Verfasser. Von dem Wert 62000 fällt nämlich die DK bis auf

Fig. 4.

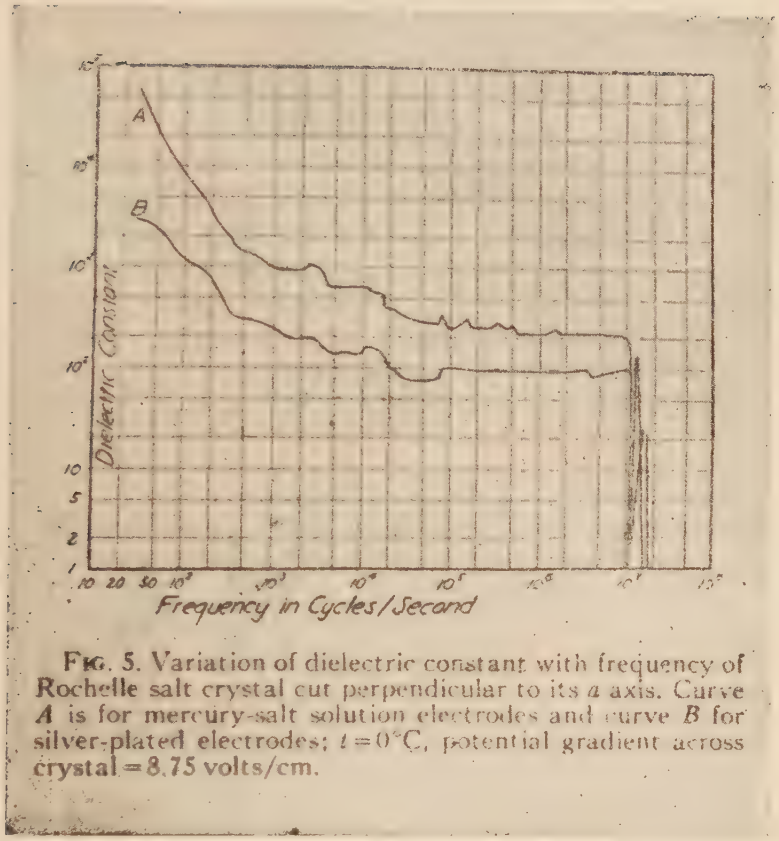


FIG. 5. Variation of dielectric constant with frequency of Rochelle salt crystal cut perpendicular to its *a* axis. Curve *A* is for mercury-salt solution electrodes and curve *B* for silver-plated electrodes; $t = 0°C$, potential gradient across crystal = 8.75 volts/cm.

einen Wert von 220 bei 10^7 Hz. Hier, bei etwa $1{,}4 \cdot 10^7$ Hz, war ein kritischer Punkt erreicht. Die DK fällt auf negative Werte, steigt sehr steil erneut auf etwa + 70 um wiederum ebenso steil zu fallen. Dieses Spiel wiederholt sich mehrmals, bis die DK endgültig negativ bleibt. Dieser kritische Punkt ist also gänzlich anderer Natur, als der von Frayne, Errera und Busch beobachtete. Valasek und Zeleny schreiben diese Aenderungen der DK der Beeinflussung der durch das angelegte Wechselfeld erzeugten Polarisation durch die nebenhergehende piezoelektrische Polarisation, die durch die Deformation des Kristalles entsteht, zu. Der große anfängliche Abfall der DK von 62 000 bei

30 Hz bis auf etwa 250 bei 100 000 Hz (von hier aus fällt ε nur noch langsam bis 220 bei 10^7 Hz) wird durch große Rückstandsladungen erklärt.

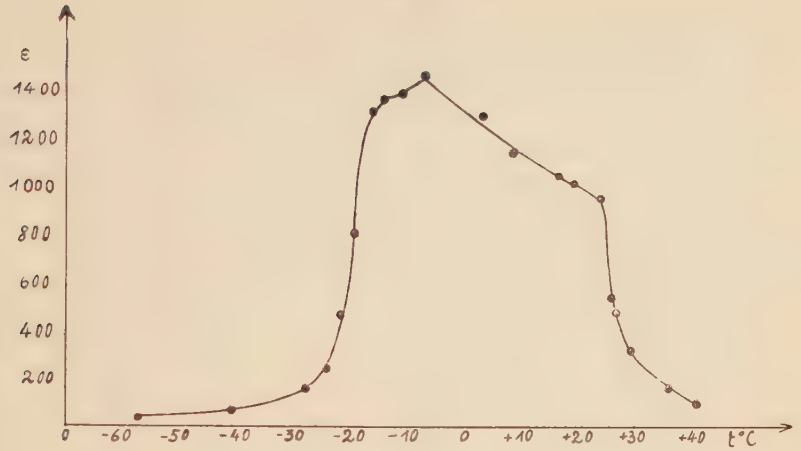
Bei meinen anfänglichen Messungen der Dispersion zeigte sich, daß in manchen Temperaturbereichen der Temperaturkoeffizient ganz außerordentlich groß war. Es wurden deshalb die Messungen über die Frequenzabhängigkeit zurückgestellt und die Untersuchungen über die Abhängigkeit der DK von der Temperatur und von der Feldstärke bei einer konstant gehaltenen Frequenz begonnen. Auch hier liegt nun eine Anzahl Arbeiten mit zum Teil verschiedenen Ergebnissen vor, aus deren Reihe ich die von Valasek, Kobeko und Kurtschatov, Schulwas-Sorokin, Oplatka, und Körner herausgreifen will.

Den Temperaturkoeffizienten hat Valasek[9]) im Zusammenhang mit seinen piezoelektrischen Versuchen mittels der ballistischen Methode gemessen, wobei die Ladungsänderungen an den Elektroden — es waren amalgamierte Stanniolelektroden, die auf die polierte Kristallfläche aufgepreßt waren — mit einem ballistischen Galvanometer gemessen wurden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Cu-Konstantan-Thermoelement. Valasek beobachtete dabei folgenden Verlauf mit der Temperatur (Fig. 5). Angefangen von einem äußerst kleinen Wert (nahezu 1), bei -60^0 C wächst ε stetig auf etwa 200 bei -20^0 C um dann sehr steil auf einen sehr hohen Wert, nämlich nahezu 1 200 und weiterhin, allerdings etwas flacher auf 1 400 anzusteigen. Dieser Wert ist bei etwa 0^0 C erreicht. Von hier ab, bis etwa $+25^0$ C, fällt die DK wieder auf etwa 1 000 um dann plötzlich wieder sehr rasch absinken, sodaß bei 40^0 C der Anfangswert von nahezu 1 wieder erreicht ist. Diese Anomalie erklärt Valasek durch das Vorhandensein von Ladungen die, obwohl im Kristallgitter fest gebunden, sich doch bis zu einem gewissen Grade verschieben können und eng mit dem Kristallwasser verbunden sind. Man hätte es also hier mit einer inneren Leitfähigkeit, ähnlich einer elektrolytischen Polorisation zu tun.

---

[9]) J. Valasek, Phys. Rev. 17, 475, 1921; 24, 560, 1924.

Fig. 5.



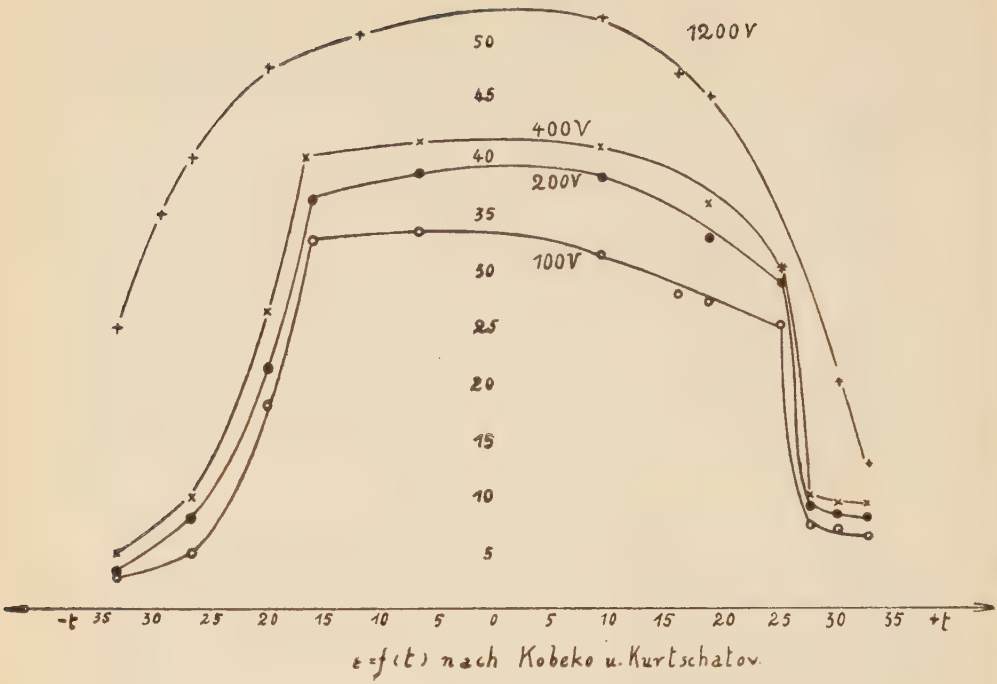
$\varepsilon = f(t)$ nach Valasek.

Sieht man auch zunächst einmal von den enorm hohen Absolutwerten der DK ab, so ist doch der plötzliche Anstieg bei etwa -20^0 C und der ebenso rasche Abfall der DK bei -25^0 C sehr merkwürdig und hatte eine Reihe weiterer Untersuchungen zur Folge, in deren Verlaufe sich dann diese eigenartige Analogie zu dem magnetischen Verhalten der Ferromagnetika ergab, sodaß man zuletzt auch diese beiden Sprungtemperaturen direkt als Curie-Temperaturen bezeichnete. Ueber die genaue Lage dieser beiden Curie-Punkte, sowie über den Verlauf von ε innerhalb des von ihnen eingeschlossenen Temperaturintervalles gehen jedoch die Ergebnisse wieder auseinander und überdies hängt der Gang der DK mit der Temperatur noch von der Stärke des angelegten Feldes ab.

Kobeko und Kurtschatov[10]), die mit einer ähnlichen Anordnung ihre Versuche anstellten bekamen einen ähnlichen Verlauf der DK wie Valasek (Fig. 6). Auch sie haben die Existenz der beiden Curie-Punkte festgestellt. Auch bei ihnen steigt die DK von kleinen Werten bei -30^0 C ziemlich steil, ähnlich einer e-Funktion an, bis zu einem höchsten Wert bei -15^0, fällt von hier bis $+25^0$, jedoch nur sehr wenig, um dann sehr rasch zu kleinen Werten bei

[10]) P. Kobeko u. J. Kurtschatov, Zs. f. Phys. 66, 192, 1930.

Fig. 6.

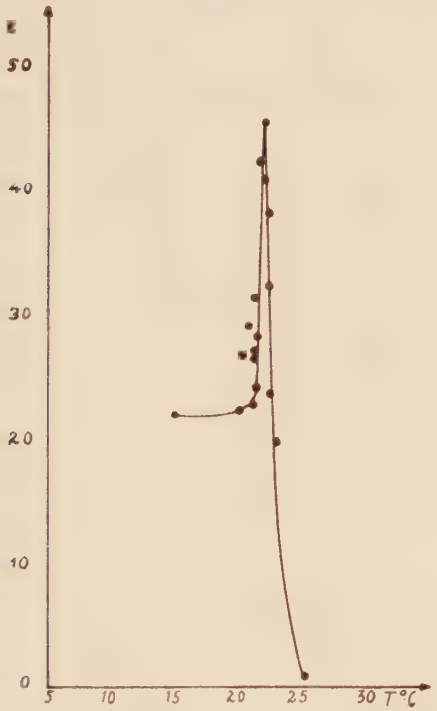


+27° abzusinken und schließlich von hier aus flach auszulaufen. Dies ist wie gesagt auch der allgemeine Verlauf der Valasekschen Kurven; was die ihrigen aber nicht zeigen ist das ausgeprägte Maximum bei etwa 0°, das Valasek erhielt. Von dem unteren Curie-Punkt fällt bei ihnen bereits die DK wenn auch nur sehr wenig, um dann am oberen, +25° C, sehr rasch kleine Werte anzunehmen. Mit dem Standpunkt der Weiß'schen Theorie der Ferromagnetika sind also ihre Kurven noch besser zu vereinen als jene von Valasek.

Aber wie verhält es sich nun mit dem steilen Abfall der DK an der oberen Curie-Temperatur aus nach beiden Seiten, also sowohl nach der Seite der höheren (wie auch bei Valasek und Kobeko und Kurtschatov) als auch nach der der niedrigeren Temperaturen (wo wir bei den eben genannten Verfassern einen Anstieg haben), wie ihn Schulwas-Sorokin beobachtet hat.

Frau Schulwas-Sorokin[11]) hat bei einer charakteristischen Temperatur, die sie zu 22,5° bestimmte und von einem maximalen Wert der DK bei kleinen Feldstärken einen außerordentlich scharfen Abfall nach beiden Seiten festgestellt (Fig. 7). Die von ihr verwendete Methode

Fig. 7.



ε=f(T) nach Schulwas-Sorokin.

war eine Absolutmethode, bei welcher die Ladung am Kristall das System Kristall plus Elektrometer zu einem Potential V_0 auflud, das an letzterem abgelesen wurde. Dann, nach erfolgter Erdung des Systems wurde ein Vergleichskondensator auf ein Potential V aufgeladen, das so eingestellt wurde, daß die entsprechende, wieder über das System Elektrometer plus Kristallkondensator verteilte La-

11) R. D. Schulwas-Sorokin, Zs. f. Phys. 77, 541, 1932,

dung diesem System wieder das frühere Potential V_0 erteilte. Zur direkten Messung der DK sind noch einige, nicht näher angegebene Ergänzungen vorgenommen worden. Die Temperaturmessung erfolgte auch hier mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement. Was den Verlauf von ε am zweiten Curie-Punkt, im Temperaturbereich unterhalb 0 °C anbetrifft, so liegen hier keine Ergebnisse vor, da nur zwischen +15 °C und +27 °C gemessen worden war.

Nun hat diesen Abfall nach beiden Seiten aber auch Körner[12]) gefunden, der ebenfalls mit der ballistischen Methode gemessen hat. Bei der oberen Curie-Temperatur (Fig. 8), die er zu 22,7 °C bestimmt hatte, betrug die DK 12000, um sowohl bei +26° C als aber auch bei +18° C einen Wert von etwa 2000 anzunehmen. Die Kurven haben also fast den Verlauf von Resonanzkurven. Körner hat auch den Verlauf von $\frac{1}{\varepsilon-1}$ als Funktion der Temperatur oberhalb dieser +22,7 ° gezeichnet, der im Einklang mit der Theorie der Ferromagnetika eine Gerade ergibt. Hiernach ist (s. Joos[13]))

$$\frac{1}{\varepsilon-1} = (T-T_{Curie}) \cdot \frac{3k}{\mu_e^2 N 4\pi} = (T-T_{Curie}) \cdot C;$$

Es ist hierbei: μ_e = elektr. Moment; N = Anzahl der Moleküle; k = Boltzmannsche Konst.

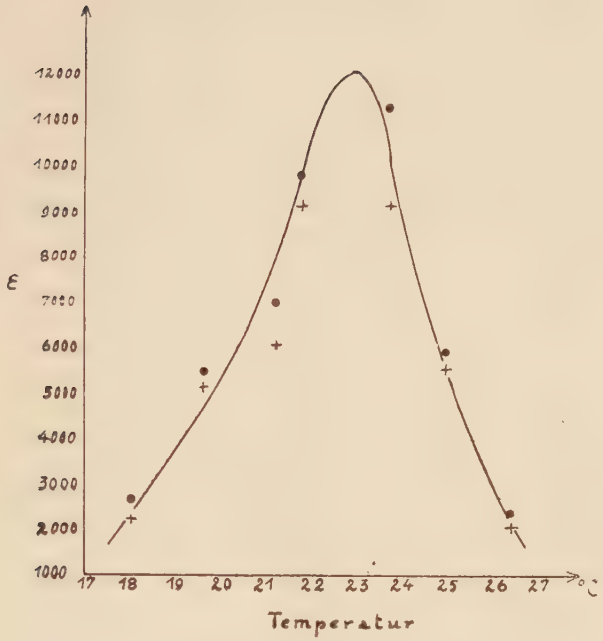
Allerdings hat auch Körner ebenso wie Schulwas-Sorokin, nur am oberen Curie-Punkt gemessen, sodaß ein Vergleich mit den Valasek'schen bzw. Kobeko u. Kurtschatov'schen Kurven in der Umgebung des unteren Curie-Punktes fehlt.

Hier zeigen nun die Messungen von Frayne (s. d.) einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von Körner am oberen C.-P. (Fig. 9).

Ich darf vorweg nehmen, daß ich bei meinen eigenen Messungen auch, und zwar mit dem Maximum bei −14,5 °C, einen solchen „resonanzähnlichen" Verlauf von $\varepsilon = f(T)$ erhalten habe, allerdings nur bei kleinen Feldstärken; bei

12) H. Körner, Zs. f. Phys. 103, 170, 1936.
13) G. Joos, Lehrbuch d. Theor. Physik S. 394.

Fig. 8.



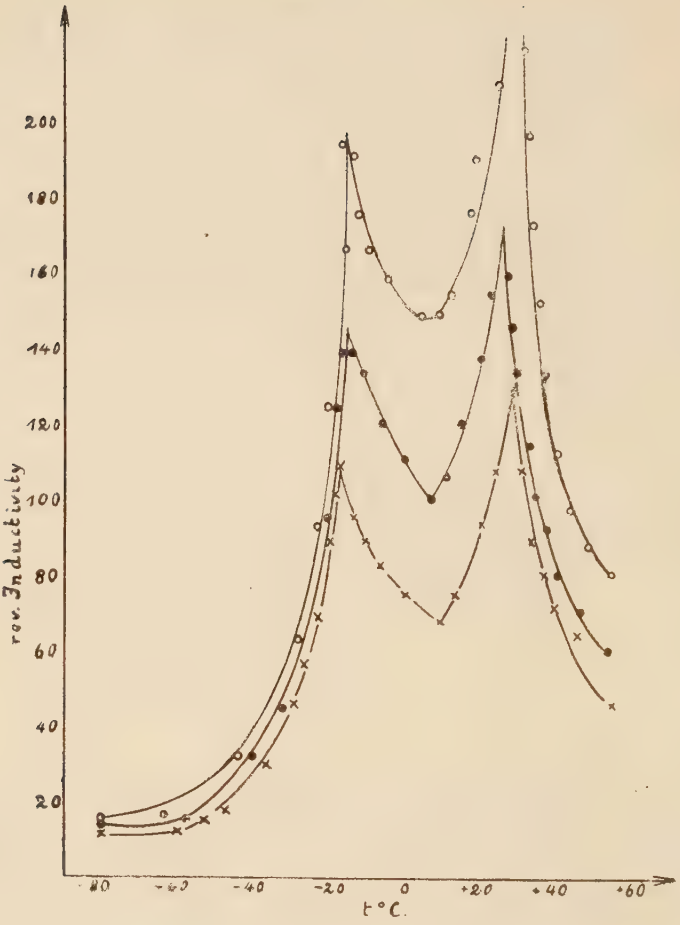
$\varepsilon = f(T)$ nach Körner.

größeren Feldstärken (über 100 V/cm) ergab sich der Verlauf wie ihn Kobeko u. Kurtschatov beobachteten.

Was nun die Abhängigkeit der DK von der Feldstärke anbetrifft, so hat Körner diese in der bereits zitierten Arbeit, in welcher er den Temperaturkoeffizienten gemessen hat, untersucht und, ganz entsprechend den Valasek'schen Ergebnissen die Hysteresiserscheinung festgestellt. Er hat dabei die Spannung an einem Potentiometer in Stufen von je 100 Volt abgegriffen und zwar so, daß in keinem Zeitpunkt der Messung der Kristall ohne Spannung war. Diese Hysteresiskurven haben übrigens in sehr schöner Weise Sawyer und Tower[14]), sowie David[15]), bei ihren Arbeiten mit der Braunschen Röhre im Bilde festgehalten.

[14]) H. Sawyer u. F. Tower, Phys. Rev. 35, 269, 1930,
[15]) R. David, Helv. Phys. Acta, 6, 315, 1933.

Fig. 9.



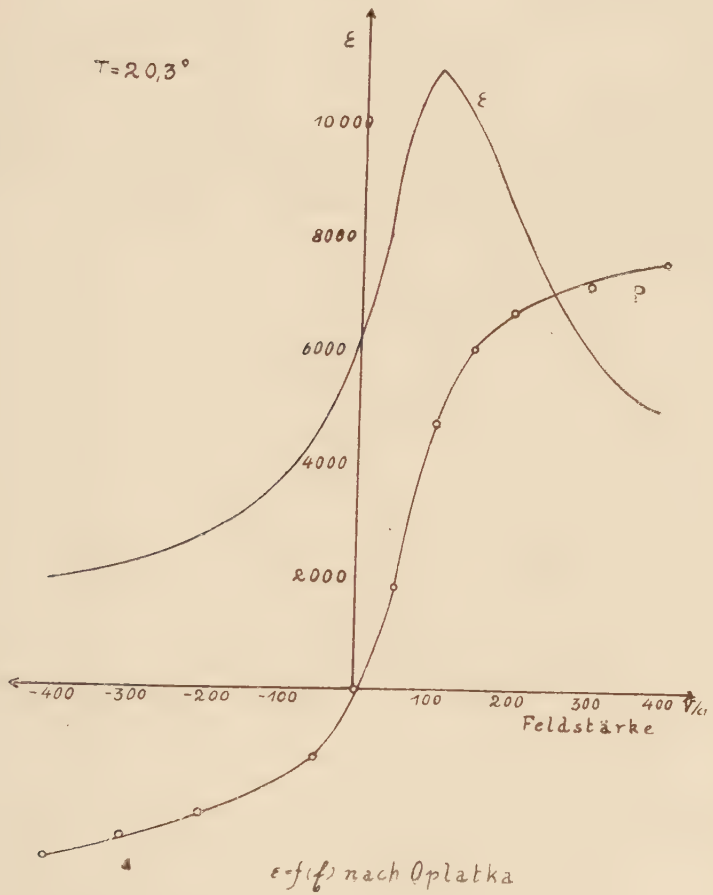
ε=f(t) nach Frayne.

Sieht man nun einmal von der Hysteresis ab, so interessiert vor allem der Anstieg der DK mit dem Felde und die Stärke des letzteren, bei welchem eine Sättigung eintritt. Hier hat nun Kurtschatov[16]) gefunden, daß dieser Sättigungspunkt wesentlich von der Dicke des Kristalles abhängt und in dicken Kristallen (d = 7,2 cm) bereits bei einem Felde von etwa 30 V/cm eintritt, während man bei dünnen Kristallen (d = 0,2 cm) das Feld auf nahezu

[16]) J. Kurtschatov, Sowjet. Phys. Zs. 5. 200. 1934.

200 V/cm steigern muß, um Sättigung zu erhalten. Bemerkenswert ist außerdem noch der extrem hohe Wert für ε (ε = 190 000 Einheiten) den Kurtschatov bei den dicken Kristallen erhalten hat. Das Vorhandensein einer solchen Sättigung bestätigen auch die Versuche von Staub[17]) auf röntgenometrischem Wege, wie die Messungen von Oplatka[18]), die wiederum nach der ballistischen Methode erfolgten (Fig. 10). Letzterer bediente sich dabei der Elektronenröhre als trägheitsloses Umschaltorgan, wodurch ver-

Fig. 10.



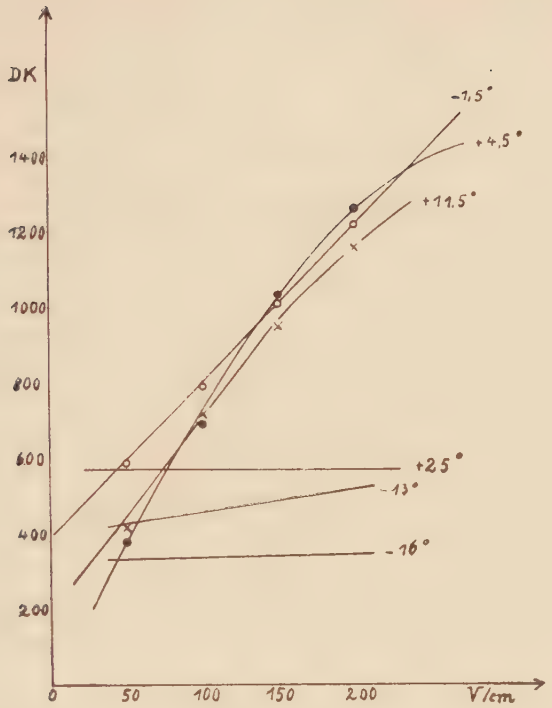
[17]) H. Staub, Phys. Zs. 35, 720, 1934; 34, 292, 1933.
[18]) G. Oplatka, Phys. Zs. 34, 296, 1933.

mieden wird, daß ein Teil der Ladung während des Umschaltvorganges über den Umschalter abfließt. Der Verlauf der DK zeigt bei ihm bei 100 V/cm ein ausgeprägtes Maximum und an dem Gang der Polarisation kann man das Eintreten der Sättigung ohne weiteres erkennen. Außerdem konnte er auch die bereits von Staub gefundene Unsymmetrie der Intensitätsänderungen der Röntgeninterferenzen in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke in einem unsymmetrischen Verlaufe der DK in Bezug auf die Richtung der die Polarisation hervorrufende Feldstärke bestätigen.

Nicht unerwähnt will ich hier auch die Messungen von Errera (s. d.). lassen, der bei $\lambda = 130$ km ebenfalls die DK ε als Funktion der Feldstärke für verschiedene konstant gehaltene Temperaturen untersucht hat (Fig. 11). Unterhalb -16^0 und oberhalb $+25^0$ C ist jegliche Feldabhängigkeit verschwunden, in dem Bereich zwischen diesen beiden Temperaturen ist ein ausgeprägter Gang mit dem Felde vorhanden derart, daß ε mit der Feldstärke zunimmt, ohne jedoch ein solches Maximum wie z. B. bei Oplatka aufzuweisen. Die Kurven verlaufen mit einem jeweils verschiedenen Neigungswinkel gegen die Abszisse, wobei die größte Steilheit jene für die Temperatur $+2{,}5^0$ C besitzt. Errera schreibt den von ihm erhaltenen Befund dem Kristallwasser zu. Unter -16^0 seien die Wassermolekeln bereits eingefroren, das Feld könne keine Richtwirkung mehr auf die Dipole ausüben — keine Feldabhängigkeit. Ueber $+25^0$ nähert man sich bereits dem Punkt, bei welchem der Kristall beginnt in seinem Kristallwasser zu schmelzen.

Zum Abschluß noch einige Bemerkungen über den Einfluß der Feuchtigkeit. Hier liegen wieder die Messungen von Valasek (s. d.) vor, die er im Anschluß an seine piezoelektrischen Versuche gemacht hat. Valasek hat dabei die piezoelektrische Aktivität seines Kristalles in Abhängigkeit von der Feldstärke aufgenommen und ein scharfes Maximum der Aktivität bei etwa 40 V/cm festgestellt. Dieses Maximum wird nun mit zunehmender Trocknung des Kristalles flacher und flacher, der absolute Wert wird immer kleiner und verschiebt sich außerdem nach größeren Feldstärken, also in der Richtung der größeren Polarisa-

Fig. 11.



$\varepsilon = f(\mathfrak{E})$ nach Errera.

tion. Die Erklärung dieser Erscheinung findet Valasek darin, daß er die Ausbildung einer dielektrisch inaktiven Schicht mit verhältnismäßig kleiner DK an der Oberfläche des Kristalles annimmt, welche die zur darunterliegenden inneren aktiven Schicht gehörende Ladung erniedrigt und den Abfall der piezoelektrischen Aktivität bewirkt.

Experimenteller Teil

A. Technisches.

Die verschiedenen Verfasser haben die mannigfaltigsten Elektrodentypen verwendet. So gebrauchte Frayne Zinnfolie, die er mit Schellack an den Kristall klebte, Errera hatte sowohl gesättigte Seignette-Salzlösung als auch Metallfolien, die mit Kanadabalsam in Xylol gelöst an den Kristall geklebt waren, verwendet. Busch benützte die Kristallflächen selber, die er vorher graphitiert hatte und an welche er dann beiderseits konzentrisch mit Schellacklösung zwei Glasröhrchen ankittete, in welche er nach dem Trocknen Quecksilber einfüllte. In dieses wurden dann zwei Platindrähte eingeführt.

Valasek hat wie schon erwähnt wurde amalgamierte Stanniolelektroden auf die polierte Kristallfläche aufgepreßt. Schulwas-Sorokin wiederum verwendete polierte vergoldete Platten aus einer Legierung mit einem Ausdehnungskoeffizienten nahe dem des Salzes, die mittels geschmolzenem Seignette-Salz an die polierte Kristallfläche angeklebt wurden. Kobeko u. Kurtschatov, die zuerst mit auf die graphitierte Kristalloberfläche geklebten Folien gearbeitet und damit keine eindeutigen Ergebnisse erhalten hatte, führten ihre endgültigen Messungen mit gesättigten Seignette-Salz-Elektroden und Hg zur Kontaktabnahme durch.

Alle die vorgenannten Elektrodenarten, mit Ausnahme der von Schulwas-Sorokin, haben den Nachteil, daß sich zwischen dem Kristall und der Metallfläche eine, wenn auch äußerst schwache, aber immer endlich dicke Schicht eines Mediums mit einer kleineren Dielektrizitätskonstante befindet. Man hat also nicht einen einzigen Kondensator,

sondern eigentlich zwei hintereinander geschaltete Kondensatoren und erhält dadurch ein gefälschtes Endergebnis.

Dies möge folgende Rechnung zeigen:

Es sei (Fig. 12)

d_1 = Dicke des Kristalles,

d_2 = je eine der beiden Zwischenschichten, die als gleichstark angenommen werden mögen;

dann ist die Gesamtkapazität der beiden hintereinander geschalteten Kondensatoren gegeben durch

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \text{ wobei}$$

$C_1 = \frac{\varepsilon_1 F}{4\pi d_1}$ = Kristallkapazität und

$C_2 = \frac{\varepsilon_2 F}{4\pi d_2}$ ε_2 = DK der Zwischenschicht; $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$.

Man erhält somit aus obiger Beziehung:

$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi d_1}{\varepsilon_1 F} + \frac{4\pi d_2}{\varepsilon_2 F} = \frac{4\pi}{F}\left(\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}\right)$$

und damit für das Verhältnis

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\frac{d_1}{\varepsilon_1}}{\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}}$$

das heißt aber nichts anderes, als die Kapazität C, die man ja mißt, ist das

$\frac{\frac{d_1}{\varepsilon_1}}{\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}}$ fache der Kapazität C_1, die man eigentlich messen will.

Ein Zahlenbeispiel möge dies erläutern:

Es sei:

d_1 = Dicke des Kristalles = 2 mm

ε_1 = DK „ „ = 5000

d_2 = Dicke der Zwischenschicht = 1/1000 mm (praktisch fast nicht zu erreichen)

ε_2 = DK des Zwischenmediums = 5,

dann ist:

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\frac{2}{5000}}{\frac{2}{5000} + \frac{1}{5000}} = \frac{2}{3}$$

d. h. also die gemessene Kapazität ist nur $^2/_3$ von der zu messenden; bei $d_1 = 1\,mm$ erhielte man gar nur noch die Hälfte der eigentlich zu messenden Kristallkapazität und bei größerem d_2 wird der Fehler noch größer. Wiederholt man dann also dieselben Versuche mit neuen, aber immer noch Elektroden derselben Art, indem man z. B. Stanniolfolien mittels in Xylol gelöstem Kanadabalsam anklebt

Fig. 12

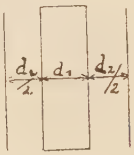
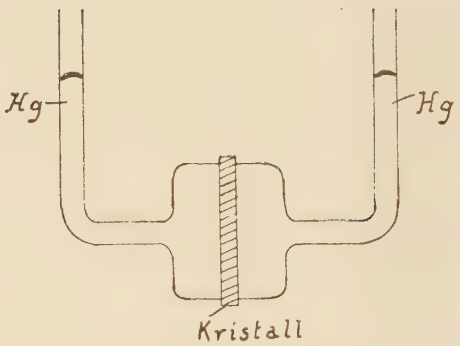


Fig. 13



und geraten die Kanadabalsamschichten etwas stärker oder schwächer als vorher, dann erhält man bereits ein anderes Resultat. Auf keinen Fall kann man eine Reproduzierbarkeit in den Ergebnissen erhalten, wie sie nötig ist, um

eindeutige Aussagen über das Verhalten des Seignette-Salzes unter den verschiedenen Bedingungen zu erhalten. Auch im Falle der Silberschicht-Elektroden trifft dies zu, wie sie Valasek u. Zeleny neben Elektroden aus gessättigter Seignette-Salzlösung und Hg, mit denen sie die Kurve A erhalten hatten, benutzten. Diese Silberschicht-

Elektroden also, die die Kurve B lieferten, waren zu beiden Seiten des Kristalles im Vakuum aufgedampft worden. Gerade diese Silberschicht-Elektroden, wo doch eigentlich der beste Kontakt der Metallfläche mit der Kristalloberfläche gewährleistet sein sollte, sind mit am wenigsten zu gebrauchen. Durch das Aufprallen der Silberteilchen auf den Kristall verliert dieser durch die dadurch hervorgerufene Erwärmung einen nicht unbeträchtlichen Teil seines Kristallwassers. Ich habe diesen Versuch selbst gemacht und habe durch Kathodenzerstäubung die Oberfläche eines Seignette-Salzkristalles mit einer Silberschicht überzogen. Dabei wird dem Kristall viel Kristallwasser entzogen, man sieht direkt wie der Kristall von den Grenzflächen aus undurchsichtig wird. Das Aufdampfen des Silbers hatte also in diesem Falle zu einem vollständigen Verwittern des Kristalles geführt. Man kann freilich die Entladung unterbrechen ehe dieses letztere eintritt, aber auf jeden Fall ist durch diesen Versuch bewiesen, daß die Verspiegelung einen erheblichen Wasserverlust des Kristalles und damit Fehlresultate zur Folge hat und zweifelsohne ist auch diese wasserfreie Schicht zwischen den Metallflächen und dem Kristallinneren der Grund für den Unterschied der Absolutwerte in den Kurven von Valasek u. Zeleny.

Daß man sogar bei ganz sauberen Hg-Flächen, die direkt am Kristall anliegen (Fig. 13) einen ganz falschen Verlauf erhalten kann, soll ein Vergleich zweier Kurven zeigen, die mit demselben Kristall aufgenommen wurden (Fig. 14). Für beide Kurven war $\mathfrak{E} = 40$ V/cm.

Tabelle 1.

	t^0 C	ε
Kurve a:		
	+ 16	203,6
	+ 18	207,9
	+ 20	219,0
	+ 22	264,5
	+ 23	283,3
	+ 25	349,0

Kurve b:

+ 17,5	252,1
+ 19,5	378,5
+ 20	436,6
+ 21	559,0
+ 22	899,8
+ 22,5	1265,7
+ 23	1922,5
+ 23,5	2440,5
+ 24	2364,5
+ 25	1353,0
+ 26	850,9
+ 27	640,7
+ 28	489,7
+ 29	431,2
+ 30	346,3

Die Kurve a zeigt den Verlauf mit Quecksilberelektroden. Nach Art der Abb. geformte Glasröhrchen waren an dem weiten Ende eben geschliffen und mit Wachs-Kollophonium auf den Kristall gekittet worden. Dann wurde vorsichtig reines Hg eingefüllt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß sich keine Luftblasen zwischen dem Hg und dem Kristall hielten.

Die Kurve b zeigt den Verlauf mit Elektroden aus Goldfolie, die nach Anhauchen der Kristallfläche auf diese aufgepreßt worden war. Nach etwa einem Tag ist die durch das Hauchen auf der Oberfläche niedergeschlagene Feuchtigkeit durch den Kristall hindurchdiffundiert und wieder verdunstet. Die Goldfolie liegt aber nun ganz fest ohne jede Zwischenschicht auf der Kristallfläche auf, von welcher sie nur durch Abschleifen oder Abschaben wieder zu entfernen ist. Zum Schutze dieser feinen Goldfolie wurde auf diese noch Stanniolfolie aufgepreßt.

Mit auf diese Weise hergestellten Kristallkondensatoren wurden dann die späteren exakten Messungen ausgeführt und durchweg reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Nach den Erfahrungen, die ich mit den verschiedenen Elektrodentypen gesammelt habe, kann ich sagen, daß die

zuletzt beschriebene Art die beste und allein geeignete ist, um eindeutige und reproduzierbare Messungen zu liefern. Diesen Elektrodentypus hat bereits Körner[1]) beschrieben und mit gutem Erfolg angewandt.

Es ergab auch eine öftere Wiederholung der Versuche mit demselben Kristall, dessen Elektroden zwischendurch mehrmals erneuert worden waren keine Abweichungen der neuen Kapazitäten von mehr als 2 %. Verschiedene Kristalle hingegen zeigten größere Abweichungen. Die Tab. 1 gibt die zu Fig. 14 gehörigen Werte.

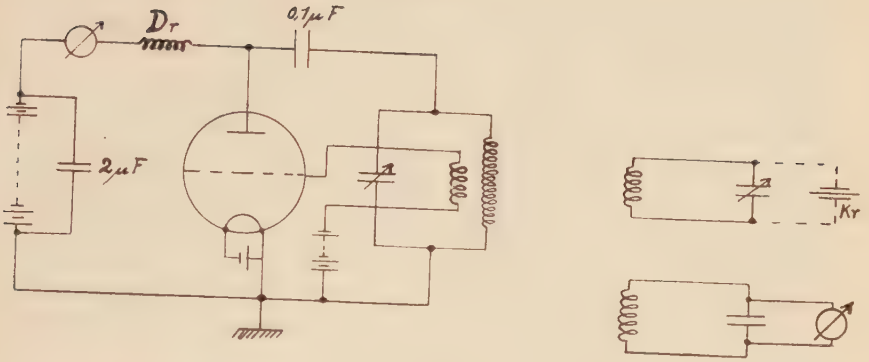
B. Ergebnisse.

Begonnen wurden die Untersuchungen des Seignette-Salzkristalles mit Messungen über die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten in einem Bereich von 3—24,5 km. Die elektrischen Schwingungen wurden erzeugt mit einem Sender mit Rückkopplung (Fig. 15). Als Röhre wurde eine RV 218, als Anodenkreisinstrument ein Mavometer verwendet. Die Anodenspannung, die mit einem 2 μF Blockkondensator überbrückt war, bestand aus vier Akkumulatorenkästen zu je 50 Volt, deren Spannung für die Messung hinreichend konstant war. Die verwendeten Spulen waren zum Teil Korbbodenspulen, zum Teil Zylinderspulen (Emailledraht auf einem Pertinaxkörper gewickelt) und wurden für die verschiedenen Frequenzbereiche gesteckt. Der zur Schwingspule parallel geschaltete Drehkondensator war ein Förg-Kondensator von 500 cm, der mit einer Feineinstellung versehen war. Zur Erzeugung der Wellen über 18 km wurde statt dieses Kondensators ein solcher mit 1000 cm genommen um das Verhältnis Kapazität = Selbstinduktion günstiger zu gestalten.

Mit diesem Sender war bei den Frequenzen oberhalb des Hörbereiches ein Zwischenkreis induktiv gekoppelt, der den Kristall parallel zu einem Drehkondensator enthielt und an welchen, ebenfalls induktiv der Resonenzkreis mit Detektor und Galvanometer angekoppelt war. Es wurde dann einmal ohne und einmal mit dem Kristall auf Reso-

[1]) H. Körner; ZS. f. Phys. 94, 801, 1935.

Fig. 15



nanz eingestellt. Die Differenz der beiden Einstellungen an dem dem Kristall parallel geschalteten Drehkondensator ergab dann die Kapazität des Kristallkondensators und damit die gesuchte DK.

Bei den Hörfrequenzen wurde statt dieser beiden Kreise eine Brücke mit Telephon und den beiden Kapazitäten C_3 = 500 cm und C_4 = 1000 cm benutzt (Fig. 16). C_1 und C_2 waren zwei Drehkos. von je 500 cm Kapazität; parallel zu C_2 lag der Kristall.

Bei Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der DK im Gebiete zwischen λ = 0,3 bis 2,5 km, die durchweg bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde, hatte sich eine normale Dispersion von etwa ε = 50 bis ε = 100 ergeben. (Fig. 17 u. Tab. 2). Die Messungen wurden sehr erschwert durch den großen Temperaturkoeffizienten der DK, dessen Untersuchung sich damit als vorher notwendig erwies. Diese war am bequemsten im Gebiete der Hörfrequenzen durchzuführen, da hier die DK nahezu vollkommen unabhängig von der Frequenz ist.

Der Temperaturkoeffizient.

Zur Herstellung der für die im weiteren Verlaufe benötigten konstanten Tonfrequenz diente eine Wechselstromsirene, die durch einen, über einen regelbaren Widerstand, an eine konstante Batterie von 70 Volt angeschlossenen Motor angetrieben wurde. Durch Aendern des Widerstandes wurde die Tourenzahl des Motors und damit auch die

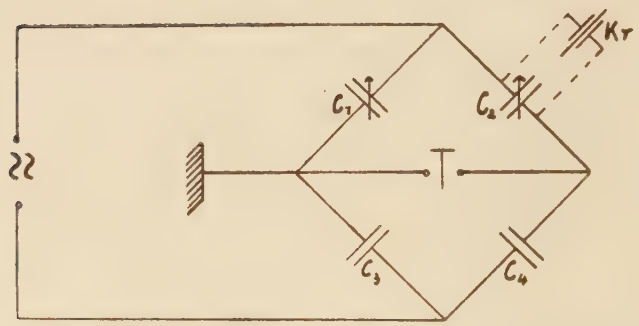
Höhe der Tonfrequenz geändert. Diese selbst wurde mittels Schwebungen, die mit Hilfe einer Stimmgabel erzeugt wurden, einreguliert.

Als Frequenzen wurden n = 256, n = 384 und n = 512 Schwingungen in der Sekunde gewählt. Es zeigte sich dabei, daß, abgesehen von dem vollkommen gleichen Verlaufe der Kurven auch die dabei erhaltenen Absolutwerte der DK in diesem Frequenzbereich sich sehr wenig unterschieden. Es brauchte also in diesem Bereich auf genaue Konstanthaltung der Frequenz keine besondere Mühe verwendet werden. Doch wurde der Vergleich mit der Stimmgabel vor jeder Messung durchgeführt.

Tabelle 2.

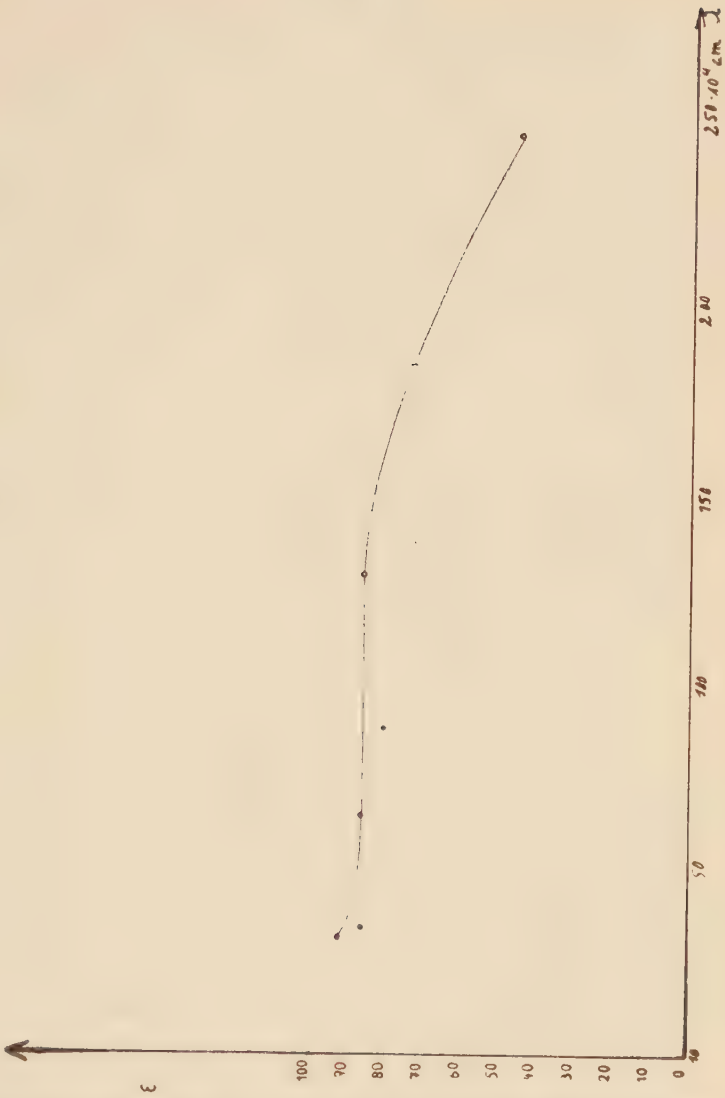
$\lambda . 10^{-4}$ cm	ε
30,8	93,0
34,8	87,2
63,7	87,2
86,9	81,4
127,5	87,2
183,2	75,6
245,2	46,5

Fig. 16



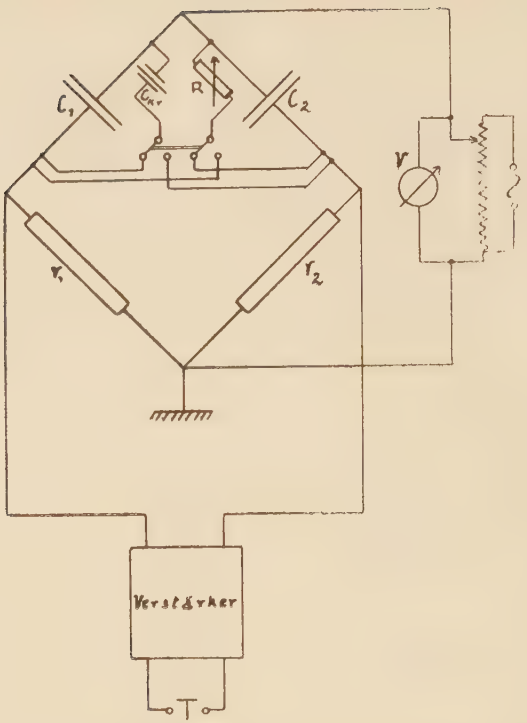
Diese durch die Sirene erzeugte Wechselspannung der angegebenen Frequenz wurde über ein Potentiometer einer Brücke zuführt, wie Fig. 18 zeigt. C_1 und C_2 sind zwei Kapazitäten von je 0,1 μF, r_1 und r_2 zwei induktionsfreie Widerstände, die als Walzenbrücke ausgeführt waren.

Fig. 17



Durch die Größe von C_1 und C_2 wurden Erdkapazitäten, durch die Kleinheit von r_1 und r_2 Erdungsschwierigkeiten völlig ausgeschaltet. T ist ein Telephon, dessen, durch einen zweifachen Niederfrequenzverstärker verstärkter Ton durch Abgleichen der Brücke vollkommen zum Verschwinden gebracht werden konnte. Der Kristallkondensator C_{Kr} konnte durch einen Umschalter U jeweils parallel zu C_1

Fig. 18



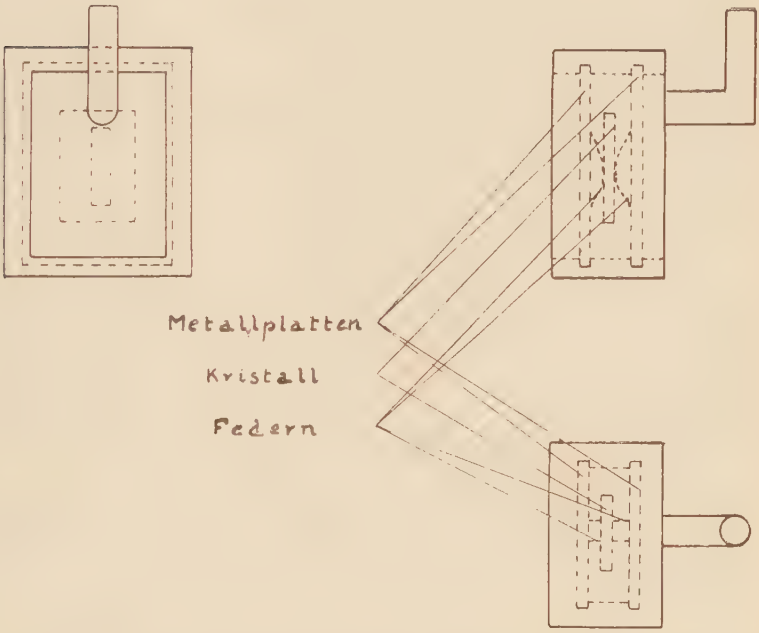
und C_2 und gleichzeitig der die Leitfähigkeit des Kristalles kompensierende Widerstand R parallel zum entsprechenden anderen Kondensator geschaltet werden. Man hatte hierdurch 2 verschiedene Messungen unter denselben Bedingungen und damit eine Gewähr, daß kein systematischer Fehler auftreten konnte. V ist ein Voltmeter, das die der Brücke zugeführte Spannung abzulesen gestattete. Der Kompensationswiderstand R bestand aus einer Reihe hintereinander geschalteter induktionsfreier Festwiderstände und noch zweier induktionsfreier regelbarer Widerstände bekannter Größe. Durch Kurzschlußbügel konnte jeder der einzelnen Festwiderstände für sich kurzgeschlossen und somit zwischen 0 und dem maximalen Widerstand (1,71 MΩ) jeder beliebige Widerstand geschaltet werden, dessen Größe ohne weiteres bekannt war.

Die Kristalle, die eine Dicke von 1—2 mm besaßen, waren senkrecht zur a-Achse geschnitten; das elektrische

Feld wirkte also in Richtung der a-Achse. Die beiden anderen Flächen waren senkrecht zur b- und c-Achse.

Der mit den bereits beschriebenen Goldfolie-Elektroden versehene Kristall befand sich zur Messung in einem Kästchen nach Art der Fig. 19. Zwei eben geschliffene und polierte Messingplatten waren in einen schmalen Rahmen aus Trolith mittels einer Lösung von Trolith in Azeton eingekittet und hielten zwischen sich mittels zweier leichter Kupferfedern den Kristall. Die Messingplatten dienten also als Kontakte. Ein Messingrohr erlaubte gegebenenfalls das ganze Kästchen zu evakuieren oder zwecks Trocknung ein $CaCl_2$-Rohr anzuschließen.

Fig. 19



Das Temperaturbad war ein großer Dewar-Becher, der mit Petroleum gefüllt war. In ihm befand sich noch ein elektrisch betriebener Rührer. Zur Herstellung der Temperaturen über Zimmertemperatur (etwa 18° C) diente ein Tauchsieder, die tiefen Temperaturen wurden mit fester Kohlensäure erzielt. Gemessen wurde die Temperatur mit

einem im Bade hängenden Thermometer, das mit einer Zehntelgradteilung versehen war. Diese Temperaturmessung genügte vollauf, allerdings mußte etwa 30 Min. gewartet werden, bis sich die Temperatur im Bade ausgeglichen hatte. Man erkennt dies deutlich an einem Wandern der Dielektrizitätskonstanten, wenn auch das Thermometer bereits zum Stillstand gekommen ist. Erst wenn sich längere Zeit die DK nicht mehr ändert — ich habe bei den Messungen die Konstanz der DK immer 15—20 Minuten lang verfolgt — erst dann ist die Gewähr gegeben, daß man auch den für die betreffende Temperatur charakteristischen DK-Wert beobachtet hat. Ich habe auch auf diese Weise eindeutige und jederzeit reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Wie bereits gesagt waren die beiden Widerstände r_1 und r_2 (Fig. 18) als Walzenbrücke angeordnet; sie trug 16 Windungen. Der Umfang der Trommel war in 100 Teile geteilt und außerdem waren noch die vollen Umdrehungen an einer mit 16 Teilstrichen versehenen horizontalen Skala abzulesen. Da man an der Umfangsteilung der Trommel bequem noch Zehntelteilstriche ablesen konnte, hätte man also die DK-Messung auf $1\,^0/_{00}$ ausführen können. Kleine Unregelmäßigkeiten des Meßdrahtes wurden durch eine Eichung desselben festgestellt und bei der Auswertung der Resultate in Rechnung gezogen. Zieht man alle Fehlerquellen in Betracht, so läßt sich behaupten, daß eine Genauigkeit größer als 1 % in dem Meßresultat nicht zu erreichen ist und der aus den beobachteten Meßreihen errechnete mittlere Fehler in der DK hat sich auch immer als zwischen 1 und 5 % schwankend ergeben.

Zum Brückengleichgewicht haben wir nun 2 Fälle, je nachdem, ob die Kristallkapazität C_{Kr} pärällel zu C_1 oder C_2 liegt, also

a) $C_{Kr} \;//\; C_1,\; R \;//\; C_2$ und
b) $C_{Kr} \;//\; C_2,\; R \;//\; C_1$

Mit den bekannten Gleichgewichtsbedingungen der Brücke errechnet sich hieraus, da $C_1 = C_2 = C$ die Kristallkapäzität im Falle

a) zu $C_{Kr} = C \left(\frac{r_2}{r_1} - 1\right)$ und

b) $C'_{Kr} = C \left(\frac{r_1}{r_2}\right) - 1)$

wobei $C = 0{,}1\ \mu F$ ist.

Man hat also zwei Bestimmungen für die Kristallkapazität, die — Summe der Gleichheit der Phasenwinkel je zweier kreuzweise gegenüberliegender Widerstände vorausgesetzt — den gleichen Wert ergeben müßten. In Wirklichkeit werden sich jedoch C_{Kr} und C'_{Kr} immer etwas unterscheiden und man hat auch hierin eine gewisse Kontrolle der Genauigkeit der Meßanordnung. Auch hier unterschieden sich die Meßergebnisse um etwa 1 %, eine Genauigkeit, die für die DK-Bestimmung des Kristalles vollkommen ausreichend ist.

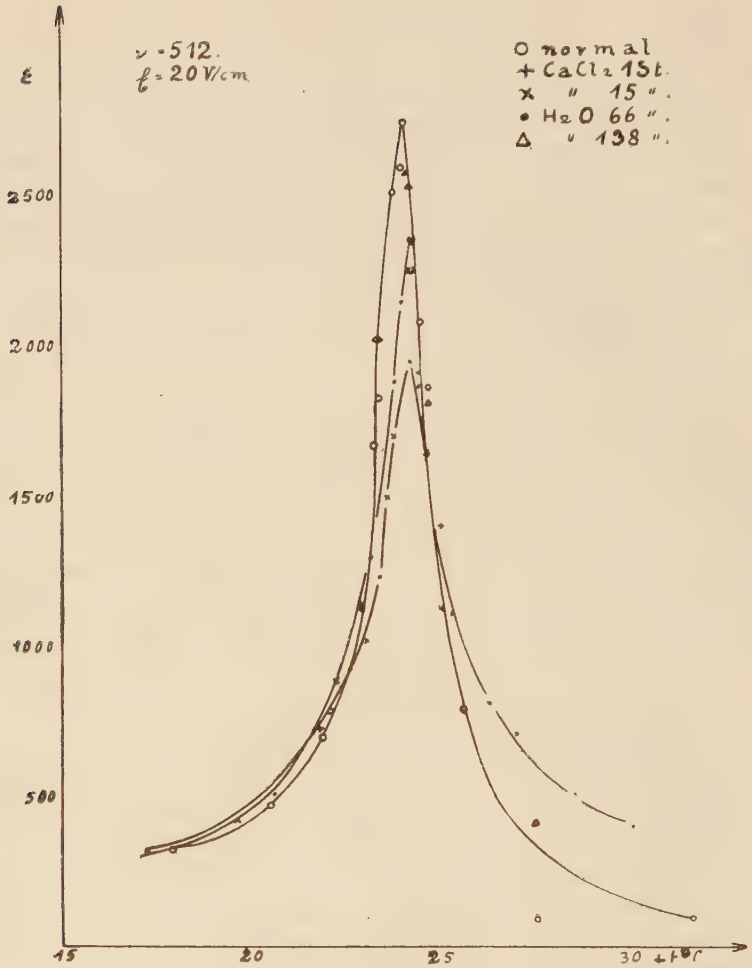
Bevor nun an die eigentlichen Temperatur- und Feldstärkemessungen herangegangen wurde, untersuchte ich zunächst wie die DK von der Feuchtigkeit und vom Druck abhängt, in welcher Weise sich also eine Trocknung, bzw. der Druck der beiden Federn an dem Kristall in dem Kästchen hinsichtlich der DK auswirken, um dann hieraus sich ergebende Fehlerquellen in Rechnung ziehen zu können.

Die Abhängigkeit von der Feuchtigkeit.

Sie wurde in der Weise untersucht, daß einmal der Temperaturkoeffizient der DK wie bisher in der normalen Atmosphäre des durch einen Gummistopfen abgeschlossenenn Kästchens (Fig. 19) aufgenommen wurde. Es wurde, da mit der Feldstärke von 20 V/cm gearbeitet wurde, die für diese niedrige Feldstärke charakteristische resonanzähnliche Kurve gewonnen (Fig. 20 o).

Nun wurde der Gummistopfen von dem Ansatzrohr weggenommen und mittels eines Gummischlauches ein mit $CaCl_2$ gefülltes Glasrohr angeschlossen. Durch einen Quetschhahn konnte der Gummischlauch zusammengedrückt und die trocknende Wirkung des Chlorkalziums vom Kästchen abgehalten werden. Dies wurde zum ersten Male nach 1 Stunde getan und wieder die Temperaturkurve der DK aufgenommen. Da die erhaltenen Meßpunkte, (⊢), sich von denen der vorhergehenden Messung fast nicht unterschieden, wurde auf eine Wiedergabe aller Punkte in der Figur

Fig. 20.

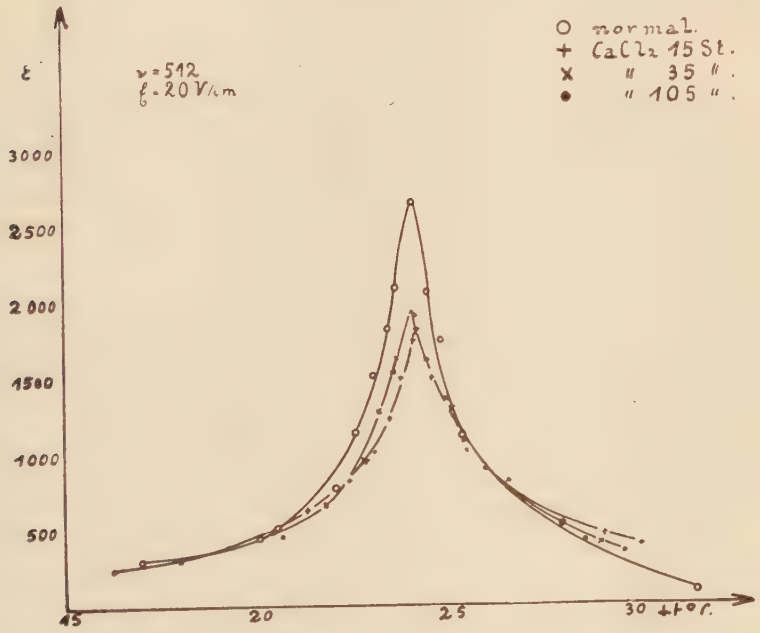


verzichtet, um das Bild nicht zu unübersichtlich zu gestalten, Nun wurde der Kristall weiter der Trocknung ausgesetzt und zwar während der Zeit von 15 Stunden (×). Der jetzt erhaltene Verlauf zeigt nun gegen vorher einen deutlichen Unterschied. Einmal ist das Maximum der Kurve stark verkleinert, etwa 1845 gegen nahezu 3000 von vorher und dann hat sich die dem Maximum entsprechende Temperatur selbst um etwa 0,5° nach der Seite der höheren Temperaturen verschoben. Durch ein, statt des $CaCl_2$-Rohres angeschlossenes Gefäß mit Wasser habe ich nun ver-

sucht, den Prozeß der Entwässerung wieder rückgängig zu machen. Es zeigte sich dabei, daß der Kristall sich wohl das vorher abgegebene Flüssigkeitsquantum aus der nun feuchten Atmosphäre zurückholt, doch ist die Dauer dieses Vorganges wesentlich länger als die des umgekehrten. Nach 66 Stunden des Anschlusses des H_2O-Rohres (Kurve ●) ist die DK noch nicht auf 2375 geklettert und erst nach dem der Kristall 138 Stunden, also etwa 6 Tage lang der feuchten Atmosphäre ausgesetzt war, war der ursprüngliche Zustand wieder erreicht. Nebenbei sei erwähnt, daß der Befund, wie die Dielektrizitätskonstante sich mit zunehmender Trocknung ändert durchaus dem entspricht, wie ihn Valasek (s. d.) erhalten hat.

Ein zweiter Versuch zeigte nun aber, daß ε mit weiterem Wasserentzug nicht abnimmt, sondern nach einer gewissen Zeit konstant bleibt (Fig. 21). So zeigt die Figur,

Fig 21



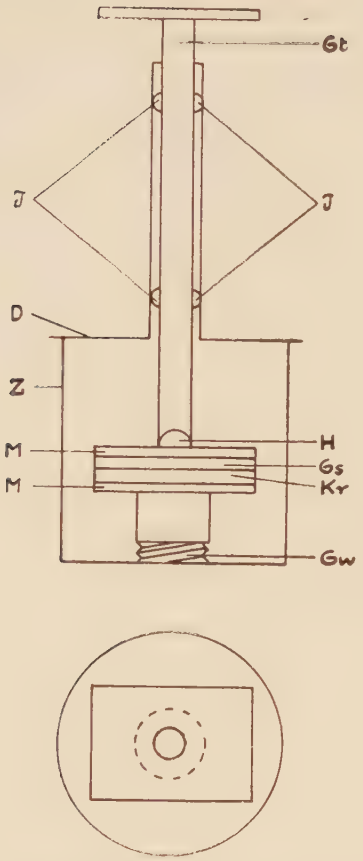
daß durch eine Trocknung von 105 Stunden, also 4—5 Tagen nicht mehr erreicht wird, als sich bereits nach 15 Stunden einstellt. Die erhaltenen Meßpunkte streuen alle um die

schon nach dieser Zeit erhaltene Kurve. Das heißt also, nach einer gewissen Zeit stellt sich ein stationärer Zustand her, der auch durch lange anhaltendes weiteres Trocknen mit $CaCl_2$ nicht mehr geändert wird. Anders wird dies erst wieder, wenn man das Vakuum zu Hilfe nimmt und den Kristall noch dazu erwärmt (wie dies z. B. beim Aufdampfen der Silber-Elektroden geschieht). Dann kann, wie ich bereits in der Betrachtung über die Elektroden gesagt habe, die Trocknung soweit gehen, daß der Kristall sein ganzes, molekular gebundenes Kristallwasser abgibt und zuletzt vollständig zu einem weißen undurchsichtigen Körper verwittert, der zwar noch die alte geometrische Gestalt besitzt, aber eine Dielektrizitätskonstante von nur etwa 8—10 Einheiten gegenüber etwa 3000 von vorher aufweist. Das heißt aber wiederum nichts anderes, als daß das Kristallwasser an der Bildung der die hohe DK verursachenden Dipole hervorragend mitbeteiligt ist.

Dielektrizitätskonstante und Druck.

Zum Schlusse wurde noch eine Untersuchung angestellt, wie sich die DK gegenüber einer, senkrecht zu den Elektrodenflächen wirkenden Belastung verhält. Sie wurde mit einem Apparat ausgeführt, der in Fig. 22 schematisch dargestellt ist. Auf dem Boden eines zylindrischen Metallgefäßes Z war ein massiver Gewindefuß Gw hart aufgelötet, auf den eine eben geschliffene 4 mm starke Metallplatte M von der Größe des Kristalles geschraubt war. Auf diese Platte kam der in der bereits beschriebenen Weise elektrodierte Kristall Kr zu liegen. Zwischen ihn und die zweite, wie die erste ausgeführte obere Messingplatte M war eine 4 mm dicke Gummischeibe Gs mit denselben Flächenabmessungen gelegt, um eine allseitig gleichmäßige Druckverteilung zu gewährleisten. Auf der oberen Platte M war in der Mitte eine kleine Halbkugel H aus Stahl angebracht. Abgeschlossen wurde das Gefäß, in dessen oberen Rand ein Gewinde geschnitten war durch einen, mit einem in das erstere passenden Gewinde versehenen Deckel D, der in der Mitte eine kreisrunde Durchbohrung von 14 mm Durchmesser hatte, an welche ein Rohr mit demsel-

Fig. 22



ben Durchmesser und 12,5 cm Länge angesetzt war. Konzentrisch in dieses Rohr konnte der an seinem unteren Ende halbkugelförmig ausgehöhlte massive Gewichtsträger Gt von 16 cm Länge und 12 mm Durchmesser so eingeführt werden, daß die Aushöhlung genau über die Stahlhalbkugel H zu liegen kam. Am oberen Ende trug Gt eine Kreisscheibe von 6,5 cm Durchmesser und 5 mm Dicke auf welche die Gewichte gelegt wurden. Gt einerseits und das Gefäß Z mit der unteren Metallplatte M und dem Deckel D andererseits bildeten die beiden Kontakte. Zur Isolation war der massive Gewichtsträger in der dargestellten Weise mit je 3 Isolierklötzchen aus Hartgummi, J, J, versehen, die nur ganz lose an dem umgebenden Rohr anlagen, aber

dem Gewichtsträger doch so viel Halt gaben, daß er senkrecht auf der Metallplatte M stand. Da der ganze Apparat bis nahe an den oberen Rand des Deckelrohres in das Petroleumbad des Dewarbechers getaucht war, war es notwendig, das Innere des Gefäßes vor dem Eindringen des Petroleums an dem Gewinde Zylinder - Deckel zu schützen. Dieser Rand wurde daher außen mit einer Schellacklösung abgedichtet. Der Versuch sollte dazu dienen, festzustellen ob nicht etwa der Druck der Haltefedern auf die Elektroden stören könnte. Tatsächlich war eine Abhängigkeit der DK von der Belastung vorhanden und zwar in der Weise, wie dies Figur 23 zeigt. Es war wieder $\varepsilon = f(t)$ für $\nu = 512$ und $\mathfrak{E} = 20$ V/cm aufgenommen worden. Die erste Messung wurde so ausgeführt, daß statt des Trägers Gt,

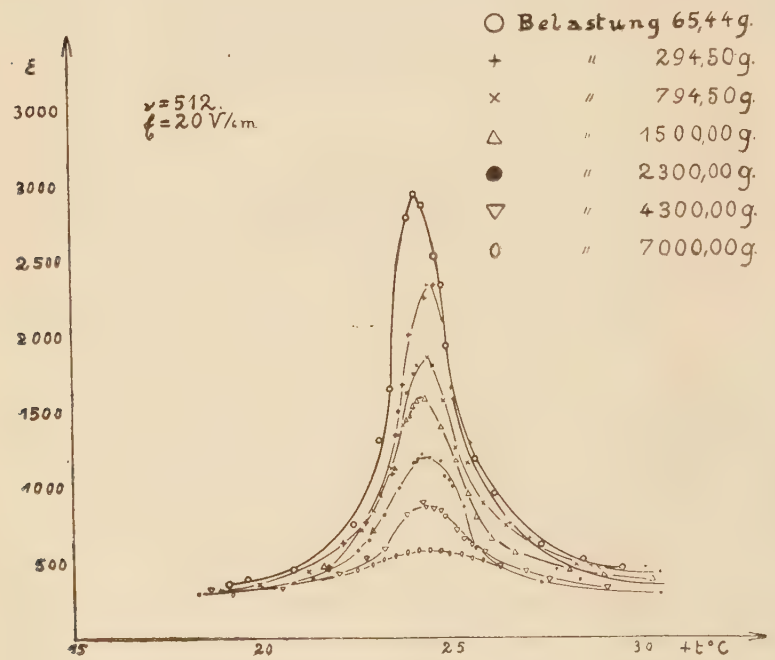


Fig 23

der ein Gewicht von 229,06 g besaß, ein einfacher Kupferdraht, dessen unteres Ende zu einem Kreise, der über die Halbkugel paßte, gebogen worden war, verwendet wurde. Auf dem Kristall lastete also das Gewicht der Gummischeibe

Gs, der oberen Metallplatte M und des Cu-Drahtes, zusammen 65,44 g. Dann wurde der Draht wieder weggenommen und der Gewichtsträger eingesetzt. Die nun erhaltene Kurve zeigt bereits eine Verkleinerung des Maximums und auch sonst einen anderen Verlauf von ε. Nun wurden auf den oberen Teller die Gewichtsstücke aufgelegt und jeweils, bei sukzessiver Erhöhung der Belastung die für die jeweilige Belastung charakteristische ε-t-Kurve aufgenommen. Hierbei zeigte sich nun die eigenartige Erscheinung, daß mit der Zunahme der Belastung das Maximum der DK immer kleiner, die ε-t-Kurve also immer flacher wird, sodaß man im Grenzfall auf Unabhängigkeit der DK von der Temperatur schließen kann, mithin das typische „seignette-elektrische" Verhalten (wenn man dieses Wort in Anlehnung an die ferro-magnetischen Eigenschaften gebrauchen will) verschwinden würde; ähnlich also, wie bei einer Temperatur über -26^0 jegliche Feldabhängigkeit verloren gegangen ist würde hier die Temperaturabhängigkeit verschwinden (dieser von der Temperatur unabhängige Grenzwert der DK wäre ca. 250). Ich bin jedoch im Versuch nicht bis zu dieser Grenzbelastung gegangen, um den Kristall nicht der Gefahr des Zerspringens auszusetzen. Trägt man nun die Maxima der DK nochmals für sich als Ordinate gegen die Belastung als Abszisse auf, dann erhält man die Kurve der Fig. 24. Beim Entlasten des Kristalls erhielt man sofort die frühere DK wieder. Um die Möglichkeit zu prüfen, daß durch das Einpressen des Kristalls etwaige mechanische Kristallschwingungen unterdrückt wurden (es wurde übrigens während aller, auch der früheren Untersuchungen das hörbare Vibrieren des Kristalles beobachtet), wurde die Dielektrizitätskonstante nochmals aufgenommen, als der Kristall sich in dem früheren Kästchen befand, das mit einem dicken, zähen Transformatorenöl, das durch Paraffinzusatz noch dickflüssiger gemacht worden war, gefüllt war. Durch diese Einbettung hätten die mechanischen Schwingungen stark gedämpft werden müssen; die Messung ergab jedoch gegen eine vorhergegangene Messung in Luft keinerlei Unterschied, wie aus Fig. 25 ersichtlich ist.

Fig. 24.

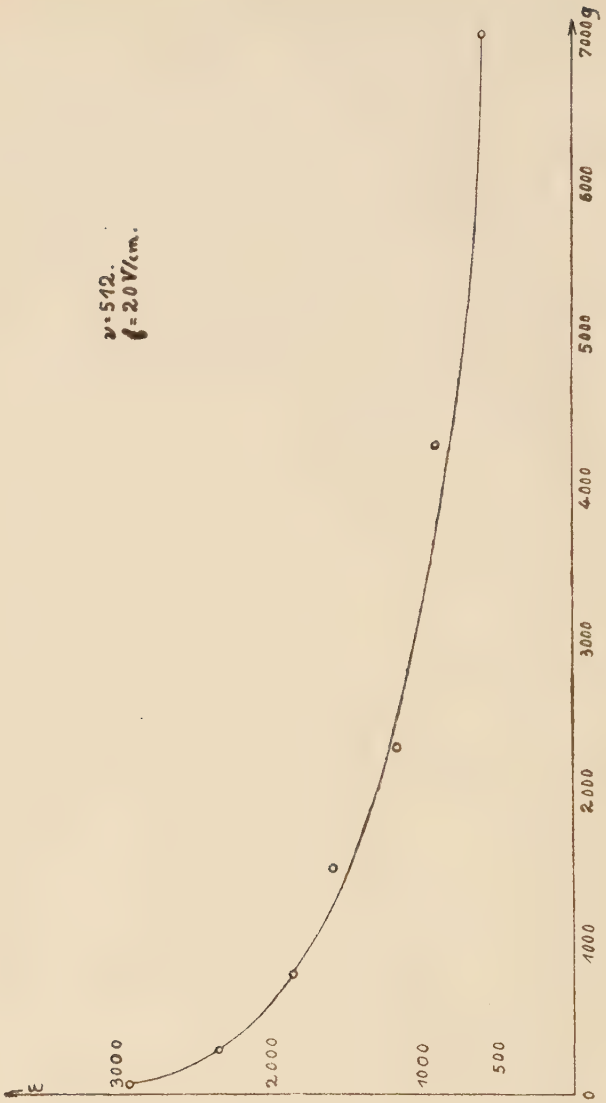
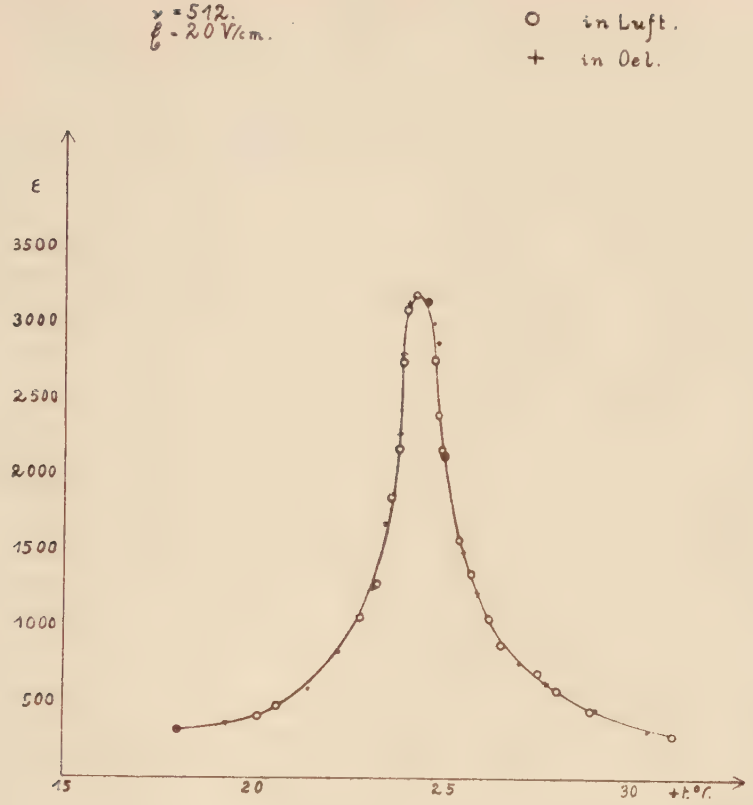

ν = 512.
ℓ = 2,0 V/cm.
E
3000
2000
1000
500
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000 g

Fig. 25



Da sich somit bei diesen Vorversuchen herausgestellt hatte, daß der Kristall beim Trocknen, wenn auch langsam sein Kristallwasser verliert und damit auch seine DK allmählich immer kleiner wird, wurde von einer dauernden Trocknung abgesehen. Das Verschließen des Rohrendes (s. Fig. 19) mit dem Gummistopfen genügte ohne weiteres zur hinreichenden Konstanthaltung des Feuchtigkeitsgrades.

Aus den Druckabhängigkeitsmessungen folgt weiterhin, daß der Druck der beiden schwachen Federn in dem Kästchen vollkommen belanglos ist und keinerlei Fälschung des Meßergebnisses mit sich bringt.

Da bei längerem Anlegen des zur Messung dienenden Feldes ein Wandern der DK eintrat, wahrscheinlich infolge einer Temperaturänderung durch den Meßstrom selber, wurde die zur Messung gebrauchte Spannung nicht dauernd

an der Brücke gelassen, sondern nur während der zur Messung erforderlichen Zeit angelegt. Dieses Wandern der DK zeigt die Fig. 26 in welcher als Ordinaten die DK-Werte als Funktion der an der Abszisse aufgetragenen Zeit (in Minuten) dargestellt sind. Von 0—30 min. war die Spannung dauernd an der Brücke, anschließend war sie weggenommen und nur kurz immer für die Dauer der Messung angelegt worden.

Die Resultate meiner Messungen sind in Fig. 27 wiedergegeben (Tab. 3 zeigt die DK-Werte für $\mathfrak{E} = 20$ V/cm, Tab. 4 jene für $\mathfrak{E} = 100$ V/cm). Wir betrachten zunächst die Kurve I für die Feldstärke 20 V/cm durch die Kreise dargestellt. Sie zeigt 2 scharfe Maxima bei etwa $+24^0$ und etwa -15^0 C; die Temperaturabhängigkeit entspricht durchaus der von Frayne, bzw. Körner und Schulwas-Sorokin angegebenen. Die Kurve ändert sich nicht mehr wesentlich, wenigstens nicht in Ihrem Charakter, wenn die Feldstärke noch weiter verkleinert wird; sehr weit ließ sich allerdings die Verkleinerung der Feldstärke nicht mehr fortführen, da dann die Brückeneinstellungen allmählich unsicher wurden. Immerhin läßt sich die Kurve I als Grenzfall für kleine Feldstärken ansehen. Betrachten wir dagegen die Kurve II für die Feldstärke 200 V/cm, in Fig. 27 durch liegende Kreuze bezeichnet, so fällt deren gänzlich geänderter Charakter auf. Die beiden scharfen Maxima sind verschwunden, statt dessen ist ein breites Maximum (mit noch höheren Absolutwerten) in der Gegend von 8^0 erschienen. Diese Temperaturabhängigkeit entspricht wieder der von Valasek sowie Kobeko u. Kurtschatov angegebenen.

Diese Kurve II ist aber kein Grenzfall; mit weiterer Erhöhung der Feldstärke sinkt die Höhe des Maximums; allerdings konnte auch hier nicht zu wesendlich höheren Feldstärken übergegangen werden; die Kurve für 265 V/cm entspricht etwa der höchsten Feldstärke, die ohne Gefahr für einen Durchschlag des Kristalles nicht überschritten werden konnte. Mittlere Feldstärken zeigen noch das Maximum in der Nähe von 24^0, es verschwindet aber mit wachsender Feldstärke; bei 80 V/cm noch deutlich, ist es bei 100 V/cm verschwunden.

Fig. 26.

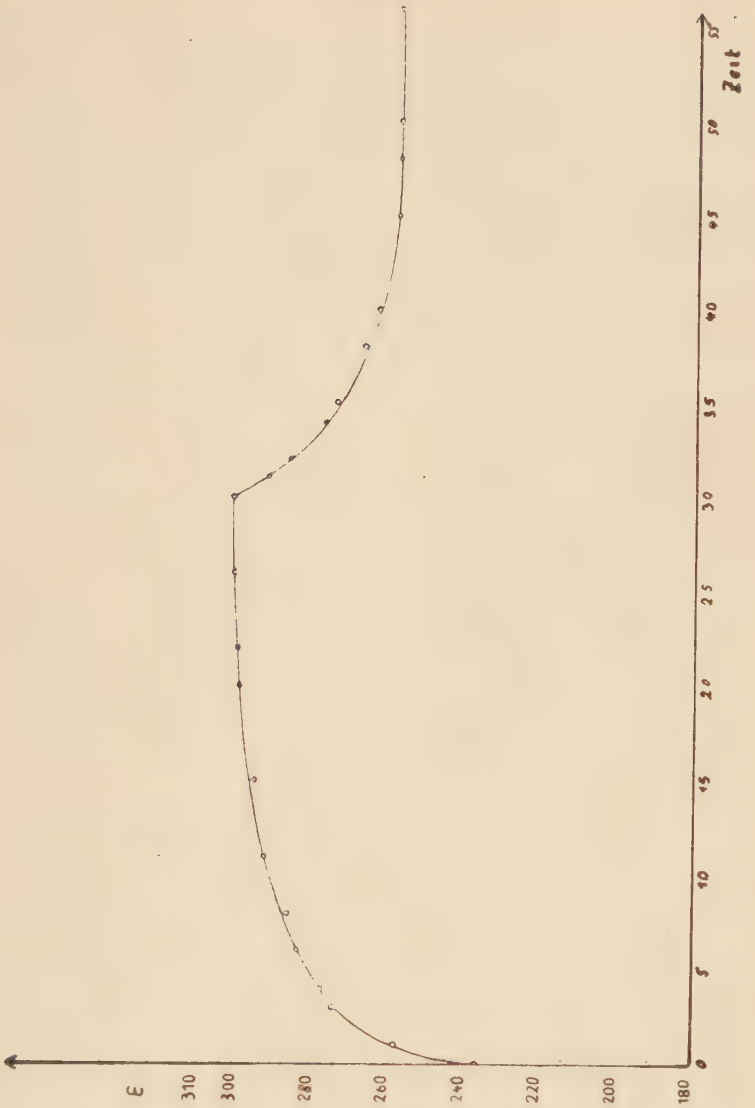

ε
310
300
280
260
240
220
200
180
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Zeit

Fig. 27.

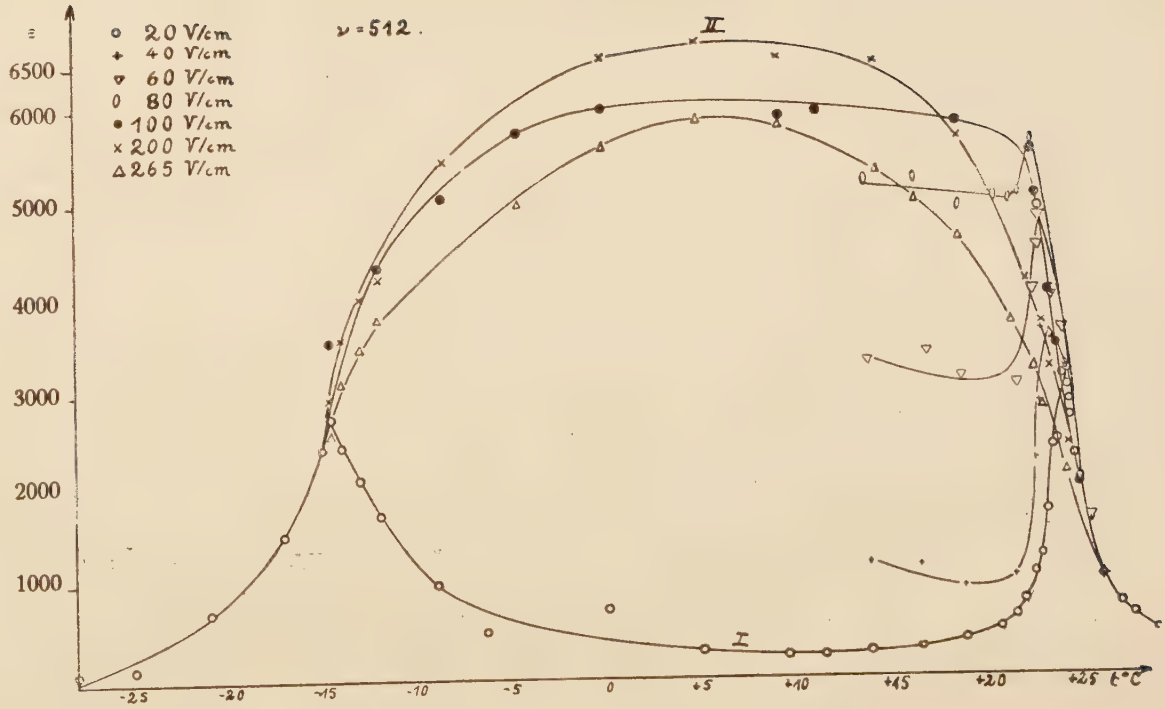

ε
6500
6000
5000
4000
3000
2000
1000
o 20 V/cm
+ 40 V/cm
▽ 60 V/cm
0 80 V/cm
• 100 V/cm
× 200 V/cm
△ 265 V/cm
ν = 512.
II
I
-25
-20
-15
-10
-5
0
+5
+10
+15
+20
+25 t°C

Tabelle 3

t^0 C	ε	Fehler %	L. F. ($^1/\Omega$)
− 28,0	112,9 ± 3,5	3,12	$6{,}25 \times 10^{-7}$
− 25,0	142,9 ± 3,5	2,40	$6{,}25 \times 10^{-7}$
− 21,0	718 ± 6,5	0,90	$6{,}25 \times 10^{-7}$
− 17,0	1518 ± 28	1,80	$2{,}00 \times 10^{-6}$
− 15,0	2418 ± 36	1,50	$9{,}00 \times 10^{-6}$
− 14,5	2725 ± 25	0,93	$2{,}00 \times 10^{-6}$
− 14,0	2441 ± 36	0,86	$1{,}59 \times 10^{-5}$
− 13,0	2100 ± 20	0,95	$1{,}34 \times 10^{-5}$
− 12,0	1720 ± 30	1,74	$1{,}11 \times 10^{-5}$
− 9,0	998 ± 17	1,70	$4{,}76 \times 10^{-6}$
− 6,4	507 ± 10	1,97	$4{,}76 \times 10^{-6}$
0,0	724 ± 16	2,20	$2{,}00 \times 10^{-6}$
5,0	281 ± 9	3,20	$6{,}25 \times 10^{-7}$
− 9,4	225 ± 9	4,00	$6{,}25 \times 10^{-7}$
− 11,4	234 ± 10	4,30	$1{,}00 \times 10^{-6}$
13,9	265 ± 8	3,00	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 16,5	283 ± 6	2,10	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 18,8	390 ± 19	4,80	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 20,7	488 ± 9	1,90	$6{,}25 \times 10^{-6}$
+ 21,5	605 ± 10	1,70	$6{,}67 \times 10^{-7}$
− 22,0	780 ± 30	3,80	$1{,}00 \times 10^{-6}$
22,6	1060 ± 20	1,90	$1{,}00 \times 10^{-6}$
22,9	1240 ± 25	1,98	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 23,3	1710 ± 30	1,75	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 23,6	2378 ± 22	0,90	$5{,}26 \times 10^{-6}$
23,8	2440 ± 38	1,50	$6{,}45 \times 10^{-6}$
+ 24,1	3115 ± 15	0,47	$1{,}00 \times 10^{-5}$
+ 24,2	3158 ± 15	0,46	$7{,}15 \times 10^{-6}$
+ 24,4	3008 ± 22	0,73	$6{,}45 \times 10^{-6}$
+ 24,5	2852 ± 38	1,30	$6{,}45 \times 10^{-6}$
+ 25,0	2040 ± 22	1,10	$4{,}76 \times 10^{-6}$
+ 26,1	1018 ± 45	4,40	$1{,}46 \times 10^{-6}$
+ 27,0	742 ± 13	1,70	$2{,}00 \times 10^{-6}$
+ 27,7	631 ± 6	0,95	$1{,}00 \times 10^{-6}$
+ 29,0	449 ± 7	1,50	$1{,}00 \times 10^{-6}$

Tabelle 4.

t° C	ε	Fehler %	L. F. (1/ Ω)
−14,5	3542 ± 38	1,10	$2{,}56 \times 10^{-6}$
−12,0	4350 ± 35	0,81	$3{,}30 \times 10^{-5}$
− 8,5	5050 ± 35	0,69	5.55×10^{-5}
− 4,5	5720 ± 60	1,05	$5{,}55 \times 10^{-5}$
0,0	5975 ± 55	0,92	$6{,}65 \times 10^{-5}$
+ 9,4	5870 ± 48	0,82	$6{,}65 \times 10^{-5}$
+11,4	5920 ± 60	1,01	$5{,}55 \times 10^{-5}$
+18,8	5800 ± 50	0,86	$5{,}26 \times 10^{-5}$
+22,7	5477 ± 53	0,97	$3{,}33 \times 10^{-5}$
+22,9	5028 ± 72	1,45	$3{,}33 \times 10^{-5}$
+23,0	4870 ± 47	0,96	$2{,}38 \times 10^{-5}$
+23,4	4365 ± 55	1,26	$2{,}32 \times 10^{-5}$
+23,6	3985 ± 38	0,96	$1{,}54 \times 10^{-5}$
+23,8	3450 ± 35	1,01	$9{,}50 \times 10^{-6}$
+24,5	2680 ± 25	0,93	$6{,}20 \times 10^{-6}$
+24,7	2300 ± 20	0,87	$4{,}76 \times 10^{-6}$
+25,0	1985 ± 15	0,76	$4{,}76 \times 10^{-6}$

Unterhalb von −15° und oberhalb von etwa +26° sind alle Kurven identisch. In Fig. 28 sind einige Kurven gezeichnet, die die Abhängigkeit der DK von der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen darstellen; sie sind also für $t = -17°$ und für $t = +26{,}1°$ horizontale Geraden. Bei den Zwischentemperaturen sieht man das Ansteigen von ε bis zu einem Maximum und darauf das Absinken; bei diesen Temperaturen ist also die Analogie mit ferromagnetischen Erscheinungen auffällig. In Fig. 29 sind noch für 2 von den Temperaturen die zugehörigen Polarisationswerte eingetragen, die die allmählich entstehende Sättigung zeigen. Die Fig. 28 und 29 sind also Ergänzungen zu den von Oplatka und Errera erhaltenen Kurven. Fig. 30 zeigt noch eine Hysteresiskurve. Daß die Absolutwerte nicht dieselben sind wie in Fig. 27 liegt daran, daß die Messung an einem anderen Kristall ausgeführt wurde. Verschiedene Platten, auch aus demselben Kristall geschnitten, geben nie quantitativ übereinstimmende Meßresultate; das mag zum Teil an Resten von Elektrodenschwierigkeiten liegen, zum Teil liegt es sicher an den Kristallen selbst.

Fig. 28.

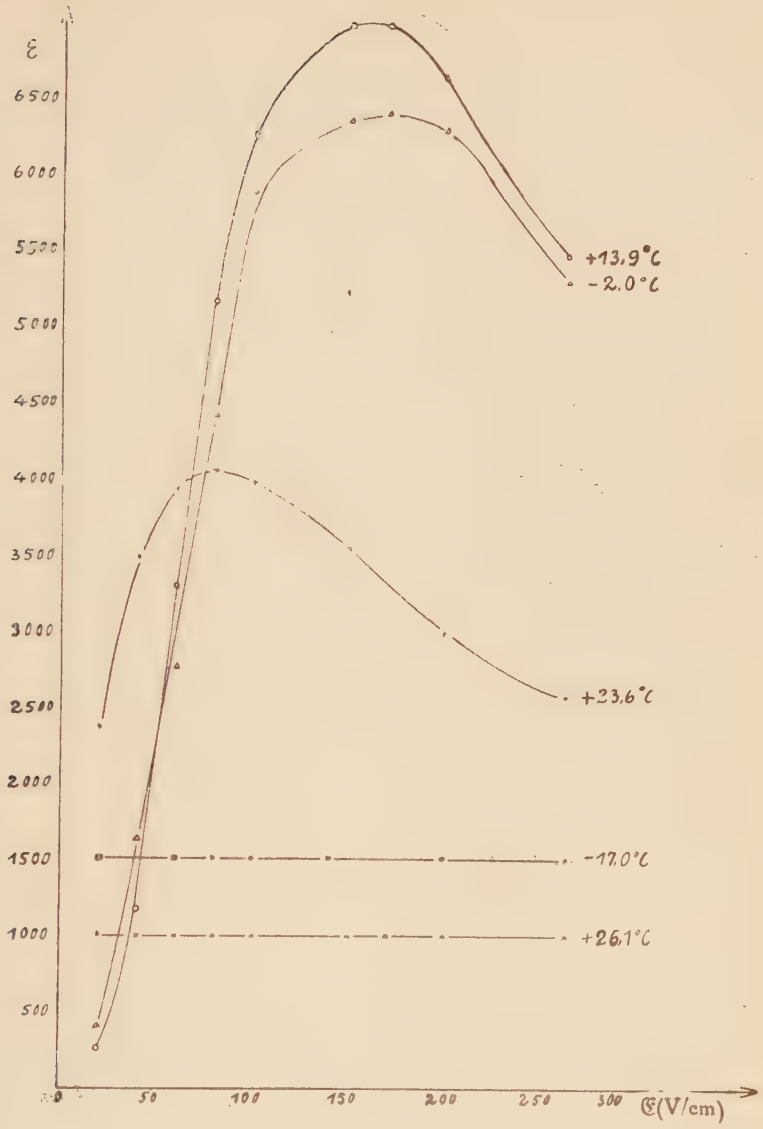

ε
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
50
100
150
200
250
300
E(V/cm)
+13.9°C
-2.0°C
+23.6°C
-17.0°C
+26.1°C

Fig. 29.

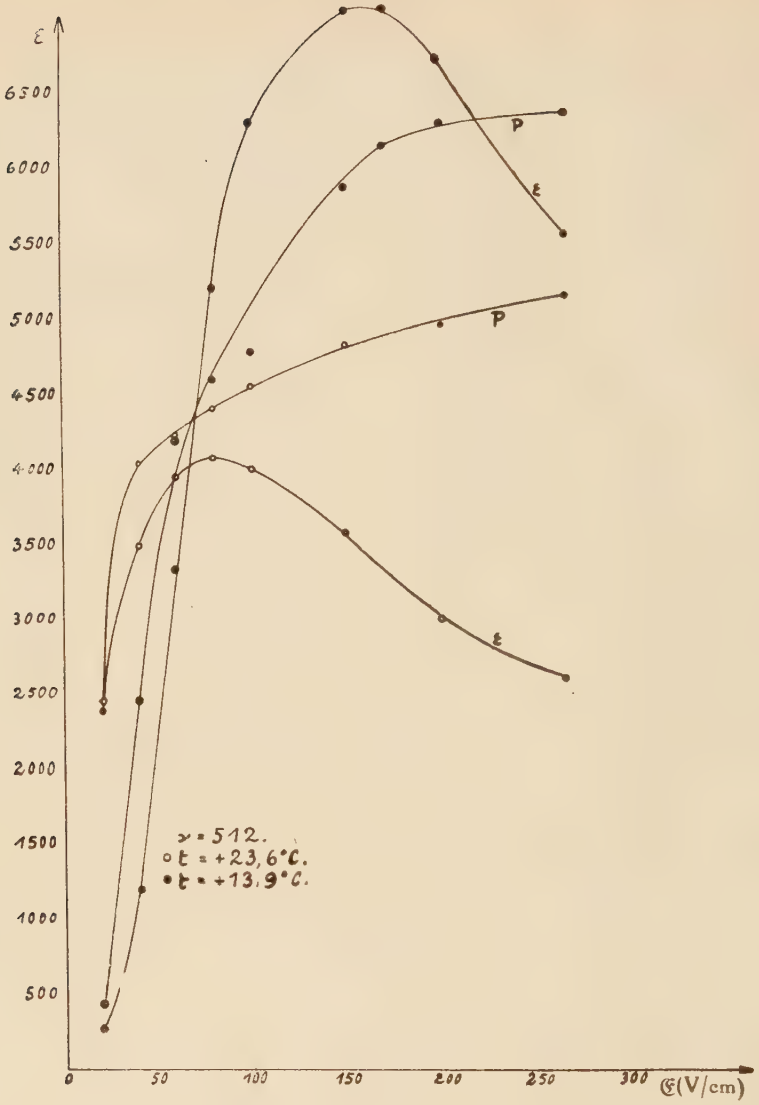
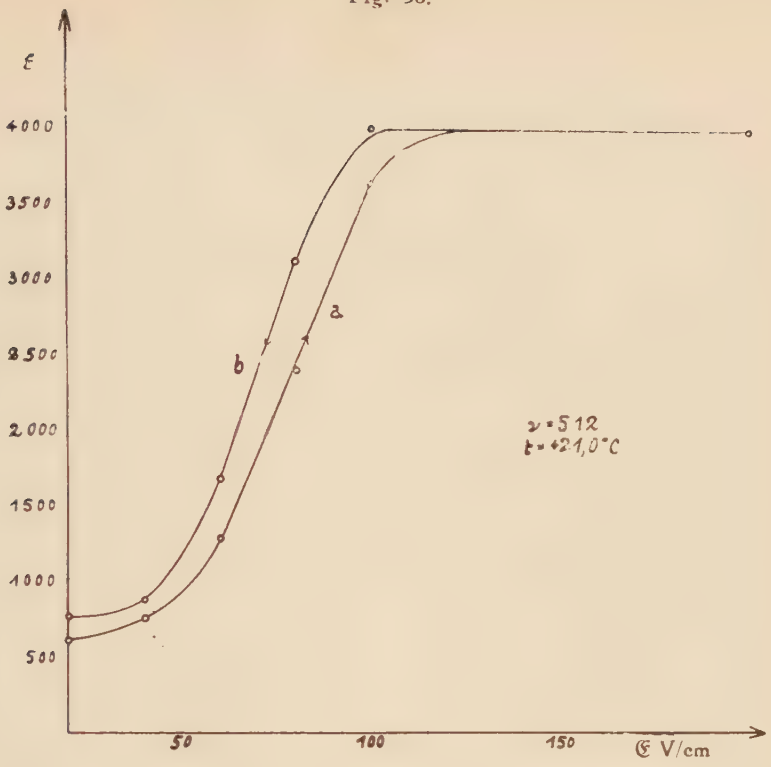

ε
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
P
ε
P
ε
ν = 512.
○ t = +23,6°C.
● t = +13,9°C.
0
50
100
150
200
250
300
𝔈(V/cm)

Fig. 30.


ε
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
50
100
150
ℰ V/cm
a
b
ν = 512
t = +21,0°C

Zusammenfassung und Schluß.

Die DK von Seignette-Salz wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke gemessen bei Hörfrequenz. Es wurde nachgewiesen, daß die in der Literatur vorhandenen Widersprüche durch die starke und typische Aenderung der Temperaturabhängigkeit mit der Feldstärke erklärt werden, sodaß in dieser Beziehung keinerlei wesentliche Differenzen mehr bestehen. Bei kleinen Feldstärken hat die DK zwei scharfe Maxima bei etwa -15^0 und bei $+24^0$; mit wachsender Feldstärke wird das Minimum zwischen den beiden Maximis immer mehr gehoben bis bei hohen Feldstärken ein einziges flaches Maximum bei etwa $+5$ bis $+8^0$ übrig bleibt. Nur in diesem Gebiet zwischen den beiden Maximis ist die DK von der Feldstärke abhängig. Hier sind Analogien zum Ferromagnetismus vorhanden; von der vollständigen Lösung des Seignette-Salz-Problems sind wir allerdings noch weit entfernt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. F. Harms im Physikalischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Professor Dr. F. Harms, für sein stetes Interesse und seine zahlreichen Ratschläge an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis.

Busch, G.: Anomale Dispersion der DK vom Seignette-Salz. Helv. Phys. Acta, 6, 315, 1933.

David, C.: Dielektrische Untersuchungen an Seignette-Salz-Kristallen Helv. Phys. Acta, 7, 647, 1934.

Errera, J.: Dispersion von Hertzschen Wellen in festen Körpern. Phys. Zts. 32, 369, 1931.

Foxwler, H.: Proc. Roy. Soc. A, 149, 1935.

Frayne, G.: The reversible Induktivity of Rochelle-Salt under high frequency fielts. Phys. Rev. 20, 97, 1922.

— The R. I. of R. S. Crystals and its relations to and t. Phys, Rev. 21, 348, 1923.

Hiltscher, R.: Piezo-el. Schwingversuche mit Seignette-Salz-Kr. ZS. f. Physik 104, 672, 1937.

Jaffe, H. v. R.: Polymorphism. of Rochelle-Salt. Phys, Rev. 51, 43, 1937.

Jsely, F. C.: The relation between the mechanical and piezo-el. properties of a R. S. Crystal. Phys. Rev. 24, 596, 1924.

Kobeko, P. u. Kurtschatov: Dielektr. Anomalien des Seignette-Salz-Kr. ZS. f. Phys. 66, 162, 1930.

Kobeko, P. u. Nelitov: Sowjet. Phys. I, 382, 1932.

Körner, H.: Herstellung von Seignette-Salz-Präparaten. ZS. f. Phys. 94, 801, 1935.

— Dielektr. Konstante, Leitfähigkeit und Piezoeffekt in Seignette-Salz-Kr. ZS. f. Physik 103, 170, 1936.

Kurtschatov, J.: Das Seignette-Salz im Gebiete der spontanen Orientierung. Sowjet. Phys. 5, 200, 1934.

Müller, H.: Properties of R. S. Phys. Rev. 47, 175, 1935.

Norgorden, O.: The Piezoelektric Properties of R. S.: Phys. Rev. 50, 783, 1936.

— The Inverse Properties of R. S. at Audiofrequencies. Phys. Rev. 49, 820, 1936.

Oplatka, G.: Eine neue Methode zur Bestimmung der statischen DK von Halbleitern. Phys. ZS. 34, 296, 1933.

Rusterholz, F.: Helv. Phys. Acta, 8, 39, 1935.

Sawyer, H. u. Tower, F.: Rochelle Salt as a Dielectric. Phys. Rev, 35, 269, 1930.

Schulwas-Sorokin, R. D.: Piezo-el. Eigenschaften von Seignette-Salz-Kr. ZS. f. Phys. 73, 700, 1932.

— Ueber einen charakteristischen Temperatur-Punkt bei Seignette-Salz-Kr. ZS. f. Phys. 77, 541, 1932.

Schulwas-Sorokin, R. D. u. Posnov, M. V.: The Time of Relaxations in Crystals of R. S. Phys. Rev. 47, 166, 1935.

Staub, H.: Untersuchung der dielektr. Eigensch. des Seignette-Salzes mit Röntgenstrahlen. Phys. ZS. 34, 292, 1933.

— Ueber den Nachweis des inneren elektr. Feldes des Seignette-Salz-Kr. Phys. ZS. 35, 720, 1934.

— Die dielektr. Anomalien des Seignette-Salzes. ZS: Die Naturwiss. 23, 728, 1935.

Valasek, J.: Piezo-electric and allied Phenomena in R. S. Phys. Rev. 17, 475, 1921.

— Piezo-electric Activity of R. S. under various Conditions. Phys. Rec. 19, 478, 1922.

— Properties of R. S. related to the piezo-electr. Eff. Phys. Rev. 20, 639, 1922.

— Dielectric anomalies in R. S. Crystals. Phys. Rev. 24, 560, 1924.

Valasek, J. u. Zeleny, A.: Variations of the DK of R. S. Cr, with Frequency and applied Field-Strengh. Phys. Rev. 46, 450, 1934.

Vignes, J.: Dilatation in Rochelle-Salt. Phys. Rev. 16, 10, 1935.

Wologdin, V.: Frequenzvervielfachung durch Anwendung eines Kondensators mit Seignette-Salz-Kr. ZS. f. techn. Phys. 13, 82, 1932.

Tatschek, R. u. Osterberg, H.: Crysttalline Symmetry and Shear Constante of R. S. Phys. Rev. 50, 572, 1936.

Lebenslauf.

Als Sohn der Früchtegroßhändlerseheleute Johann und Babette Schramm bin ich am 21. X. 1907 in Nürnberg geboren. Im Jahre 1914 trat ich in die Simultanschule daselbst ein und im Jahre 1917 in die Realschule über. Nach Abschluß derselben besuchte ich dann die dortige Oberrealschule, die ich am 25. III. 1926 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich wandte mich zunächst nach München um dort an der Universität Mathematik, Physik und Astronomie zu studieren. Nach etwa 6 Semestern spezialisierte ich mich auf Physik, zunächst weiterhin in München und dann, seit dem Jahre 1931 in Würzburg. Hier, wo ich noch Chemie hinzunahm erhielt ich von Herrn Prof. Dr. Harms eine experimentelle Promotionsarbeit. Im Jahre 1933 trat ich in die NSDAP und in die SA ein, denen ich heute noch angehöre. Am 14. XI. 1937 heiratete ich Frl. Luise Unkel aus Sommerhausen. Im gleichen Jahre, im WS. 1937 habe ich auch die vorgenannte experimentelle Arbeit, in der ich das dielektrische Verhalten des Seignette-Salzes untersuchte, abgeschlossen.

Johann Schramm.